INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Avaliação das propriedades mecânicas e reológicas do polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado, com adição de agente reticulante e processo de irradiação gama

MARCOS ANTONIO ARRUDA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra

#

#

São Paulo
2020

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Avaliação das propriedades mecânicas e reológicas do polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado, com adição de agente reticulante e processo de irradiação gama

Versão Original

Versão Original disponível no IPEN

MARCOS ANTONIO ARRUDA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra

#

#

São Paulo
2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

ANTONIO ARRUDA, M. ***Avaliação das propriedades mecânicas e reológicas do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) reciclado, com adição de agente reticulante e processo de irradiação gama***. 2020. 84 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Antonio Arruda, Marcos

Avaliação das propriedades mecânicas e reológicas do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) reciclado, com adição de agente reticulante e processo de irradiação gama / Marcos Antonio Arruda; orientador Duclerc Fernandes Parra. -- São Paulo, 2020.

84 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2020.

1. Aditivo. 2. Reciclagem. 3. Encapsulamento. 4. Injeção reativa. I. Fernandes Parra, Duclerc, orient. II. Título.

Dedico este trabalho em
especial a minha esposa Maysa
e minhas filhas Mariana e Marina.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus pela oportunidade e todas as condições estabelecidas. Trazer a memória como tudo aconteceu até aqui, só me traz a certeza que Deus está no controle de todas as coisas e somos totalmente dependentes da ação dele em nossas vidas.

Aos meus pais Antônio e Maria, pelas primeiras orientações e formação como pessoa.

A minha esposa Maysa, por todo o apoio, compreensão e paciência frente aos momentos de reclusão e concentração, nos quais tive que permanecer para que o tema aqui apresentado fosse desenvolvido. Sem o seu incentivo, nada disso teria valor. As minhas filhas Mariana e Marina, pelos momentos de alegria, nos quais renovam minhas forças para continuar a conquistar e nunca desistir frente as dificuldades.

A minha orientadora, Dra. Duclerc Fernandes Parra, pela paciência dedicada, pelas orientações sempre claras e objetivas para que eu pudesse entregar o melhor e mais completo trabalho.

Aos meus amigos de pesquisa no IPEN, pela colaboração, instruções e apoio, sempre prontos a ajudar. A equipe do laboratório pela disposição e auxílio com a irradiação das minhas amostras.

Ao SENAI SP por ceder parte de minha carga horária de trabalho para realização de todas as disciplinas e pesquisa. Aos amigos Kleber Augusto Zotovici, Adriana Costa Miguel, Rosangela Scocco, Mauricio Ávila e Solymar Rodriguez Gama pelo suporte nos ensaios realizados.

A Engenheira Queli Cristina Figueiredo por produzir o aditivo utilizado e pelo suporte técnico nesta pesquisa.

Agradeço a todos que de alguma forma fizeram parte deste momento. Que esta dissertação seja utilizada, esclarecendo dúvidas e servindo de inspiração para pesquisas futuras.

"Graças te dou! Pois me fizeste de modo especial e admirável. Tuas obras são maravilhosas! Disso tenho plena certeza!"

(Salmos 139.14 nvi)

ARRUDA, Marcos Antonio. **Avaliação das propriedades mecânicas e reológicas do Polietileno de Alta Densidade (PEAD) reciclado, com adição de agente reticulante e processo de irradiação gama.** 2020. 83f. Dissertação de mestrado em materiais – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo.

RESUMO

O Polietileno de alta densidade (PEAD) é um material termoplástico com boas propriedades mecânicas e uso geral na indústria, sendo processado e moldado principalmente por sopro, extrusão e injeção. Seu baixo custo e fácil processamento torna o PEAD um dos materiais mais utilizados na fabricação de diversos produtos, tais como garrafas, tambores, reservatórios de combustível para automóveis, brinquedos, produtos domésticos e embalagens. No Brasil, é o segundo termoplástico mais utilizado representando 13,5%. Sendo um termoplástico, sua reciclagem ocorre por meio do processo de extrusão, porém, com perdas de propriedades mecânicas significativas. O objetivo deste trabalho é estudar um aditivo como agente reticulante para materiais granulados e moídos, comparando os resultados obtidos com amostras irradiadas. Acrescenta-se este aditivo manualmente a materiais granulados e moídos, sem extrusão, sendo utilizado por meio de injeção convencional. Buscando as mesmas propriedades de um material reprocessado por extrusão, com a vantagem de adicionar manualmente o aditivo ao material moído, de maneira prática e rápida. O material do presente estudo foi o polietileno de alta densidade (PEAD) reprocessado e moído. Divididos em 3 aplicações de aditivo (0,4%, 0,7% e 1%) e duas doses de irradiação (20 e 50 kGy). O aditivo é produzido por meio de grânulos de polietileno de baixa densidade (PEBD) revestidos superficialmente com uma pequena quantidade de peróxido orgânico Di-(2-terc-butil peroxi-isopropil)-benzeno, ocorrendo uma reticulação parcial. Os ensaios realizados com a adição do agente reticulante apresentaram melhora em suas propriedades mecânicas. Este trabalho pode contribuir facilitando o uso de PEAD reciclado de maneira mais prática e eficiente, levando em consideração as demandas industriais e ambientais a partir da adição de aditivo.

Palavras-chave: PEAD, aditivo, reciclagem, encapsulamento, injeção reativa.

ARRUDA, Marcos Antonio. **Evaluation of the mechanical and rheological properties of recycled High Density Polyethylene (HDPE), with the addition of crosslinking agent and gamma irradiation process.** 2020. 82f. Master's thesis in materials - Institute for Energy and Nuclear Research. University of Sao Paulo.

ABSTRACT

High density polyethylene (HDPE) is a thermoplastic material with good mechanical properties and general use in the industry, mainly processed and molded by blowing, extrusion and injection. Its low cost and easy processing make HDPE one of the most used materials in the manufacture of various products, such as bottles, drums, fuel tanks for automobiles, toys, household products and packaging. In Brazil, it is the second most used thermoplastic representing 13.5%. As a thermoplastic, its recycling occurs through the extrusion process however, with significant loss of mechanical properties. The objective of this work was to study an additive used as a crosslinking agent for granulated and ground materials, comparing the results obtained with irradiated samples. This additive is added to granulated and ground materials, without extrusion, being used by means of conventional injection. Seeking the same properties as a material reprocessed by extrusion, with the advantage of manually adding the additive to the ground material, in a practical and fast way. The material of the present study was the high density polyethylene (HDPE) reprocessed and grounded high density polyethylene (HDPE). It was divided into 3 additive applications (0.4%, 0.7% and 1%) and two irradiation doses (20 and 50 kGy). The additive is produced by means of low density polyethylene (LDPE) granules coated superficially with a small amount of organic peroxide Di- (2-tert-butyl peroxy-isopropyl) -benzene, with partial cross-linking. The tests carried out with the addition of the crosslinking agent showed improvement in its mechanical properties. This work can contribute by facilitating the use of recycled HDPE in a more practical and efficient way, taking into account industrial and environmental demands from the addition of additives.

Keywords: HDPE, additive, polyethylene, recycling, encapsulation, reactive injection

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Justificativas.....	17
1.1.1 Objetivos.....	18
1.1.2 Objetivos específicos.....	18
1.2 Estrutura do trabalho.....	18
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1 Polímeros.....	19
2.2 Polietileno (PE).....	20
2.2.1 Polimerização do etileno.....	21
2.2.2 Classificação dos polietilenos.....	22
2.2.3 Polietileno de alta densidade (PEAD).....	22
2.3 Reciclagem do material.....	23
2.3.1 Ciclo de vida do plástico.....	23
2.3.2 Projeto de reciclagem.....	24
2.4 Mecanismo de Degradação do Polietileno.....	25
2.5 Classe de aditivos.....	27
2.5.1 Mecanismo de ação dos aditivos reticulantes e a reologia.....	29
2.5.2 Efeitos da radiação em polímeros.....	31
2.5.3 Processo de irradiação gama.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Tipo de pesquisa.....	33
3.1.1 Métodos de procedimentos	33
3.1.2 Técnicas de pesquisa.....	33
3.2 Materiais.....	34
3.2.1 Polietileno de alta densidade (PEAD) granulado.....	34
3.2.2 Aditivo reticulante.....	34
3.3 Métodos.....	35
3.3.1 Etapas experimentais.....	35
3.3.2 Preparação das amostras.....	36
3.3.3 Preparação do aditivo.....	37
3.3.4 Processamento por injeção.....	38
3.3.5 Processo de irradiação gama dos corpos de prova.....	41

3.4 Ensaios mecânicos.....	42
3.4.1 Ensaio para determinação da resistência à tração.....	42
3.4.2 Ensaio para determinação da resistência à flexão.....	43
3.4.3 Ensaio para determinação da resistência ao impacto IZOD.....	44
3.5 Ensaio de caracterização.....	45
3.5.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	45
3.5.2 Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	46
3.5.3 Determinação do índice de fluidez (MFI).....	47
3.5.4 Estudo de reometria oscilatória.....	48
3.6 Caracterização do agente reticulante como aditivo.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
4.1 Ensaios mecânicos com adição de agente reticulante.....	51
4.1.1 Ensaio para determinação da resistência à tração.....	51
4.1.2 Ensaio para determinação da resistência à flexão.....	53
4.1.3 Ensaio para determinação da resistência ao impacto IZOD.....	56
4.2 Propriedades térmicas.....	57
4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA).....	57
4.3 Propriedades reológicas.....	61
4.3.1 Determinação do índice de fluidez (MFI).....	61
4.3.2 Reometria oscilatória.....	63
4.4 Amostras irradiadas.....	65
4.4.1 Amostras irradiadas – Ensaio para determinação da resistência ao impacto (IZOD).....	66
4.4.2 Amostras irradiadas – Ensaio para determinação do índice de fluidez.....	67
4.4.3 Amostras irradiadas – Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	68
4.4.4 Amostras irradiadas – Reometria oscilatória.....	69
4.5 Processamento por injeção.....	71
4.6 Caracterização do agente reticulante como aditivo.....	72
4.7 Viabilidade de comercialização.....	74
5. CONCLUSÕES.....	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de aditivos e suas funções.....	28
Tabela 2 - Propriedades do PEAD.....	34
Tabela 3 - Propriedades do PEBD.....	34
Tabela 4 - Propriedades do peróxido orgânico.....	35
Tabela 5 – Amostras.....	37
Tabela 6 - Parâmetros de injeção em todas as amostras.....	39
Tabela 7 - Propriedades mecânicas – Resistência à tração.....	51
Tabela 8 – Resistência à tração (tensão na força máxima).....	52
Tabela 9 – Deformação específica na ruptura (%).....	53
Tabela 10 - Propriedades mecânicas – Resistência à flexão.....	54
Tabela 11 – Módulo de elasticidade no ensaio de flexão.....	55
Tabela 12 - Propriedades mecânicas – Resistência ao impacto izod.....	56
Tabela 13 - Dados DSC e TGA (Cristalinidade e início de decomposição).....	59
Tabela 14 - Índice de fluidez.....	62
Tabela 15 - Resistência ao impacto IZOD (Amostras com aditivo e amostras irradiadas).....	66
Tabela 16 - Índice de fluidez (Amostras com aditivo e amostras irradiadas).....	67
Tabela 17 - DSC e cristalinidade com amostras irradiadas.....	68
Tabela 18 - Viscosidade na taxa de cisalhamento zero.....	71
Tabela 19 - Variação do tempo de injeção.....	72
Tabela 20 – Custos da matéria prima.....	74
Tabela 21 – Composição do aditivo.....	74
Tabela 22 – Composição de custos para materiais.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de craqueamento do etano.....	21
Figura 2 – Oxidação térmica do polietileno.....	26
Figura 3 – Radiação em polímeros.....	32
Figura 4 – Etapas experimentais.....	36
Figura 5 – Aditivo.....	38
Figura 6 – Máquina injetora utilizada.....	39
Figura 7 – Material granulado com aditivo.....	40
Figura 8 – Corpos de prova.....	40
Figura 9 – Material moído com aditivo.....	41
Figura 10 – Equipamento da marca EMIC para ensaio de tração.....	43
Figura 11 – Equipamento da marca EMIC para ensaio de flexão.....	44
Figura 12 - Equipamento para ensaio de resistência ao impacto Izod.....	45
Figura 13 - Equipamento para Ensaio de TGA.....	46
Figura 14 - Equipamento para Ensaio de DSC.....	47
Figura 15 - Equipamento da marca DSN para ensaio de fluidez.....	48
Figura 16 - Reômetro Oscilatório.....	49
Figura 17 - Aparelho da Thermo Nicolet modelo 380 FT-IR.....	50
Figura 18 - Gráficos sobrepostos DSC. Materiais granulado.....	58
Figura 19 - Gráficos sobrepostos DSC. Materiais moídos.....	58
Figura 20 - Gráficos sobrepostos TGA. Materiais granulados.....	60
Figura 21 - Gráficos sobrepostos TGA. Materiais moídos.....	60
Figura 22 – Falha de injeção no corpo de prova.....	62
Figura 23 – Gráfico de reometria oscilatória material granulado.....	63
Figura 24 – Gráfico de reometria oscilatória material moído.....	64

Figura 25 – Comparação dos valores de viscosidade (materiais granulados e moídos) em baixas taxas de cisalhamento.....	65
Figura 26 – Reometria oscilatória do material granulado irradiado com 20 e 50 kGy.....	69
Figura 27 – Reometria oscilatória do material moído irradiado com 20 e 50 kGy.....	70
Figura 28 – Espectro no infravermelho (FTIR) do aditivo.....	73

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

- γ – Irradiação gama
- PEAD – Polietileno de alta densidade
- PEBD – Polietileno de baixa densidade
- DCP – Peróxido de dicumila
- PEBDL - Polietileno de baixa densidade linear
- PEUAMM - Polietileno de massa molecular ultra-alta
- PP – Polipropileno
- ABIPLAST – Associação Brasileira da Indústria do Plástico
- LCB – Cadeias de ramificação longas
- CP – Corpos de prova
- TGA – Análise termogravimétrica
- DSC - Calorimetria exploratória diferencial
- FTIR - Espectrometria de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos intensificou-se a discussão sobre a utilização de materiais plásticos no mundo e até 2021, muitos países deixarão de utilizar utensílios plásticos. Na maior cidade do Brasil, São Paulo, já há essa lei que proíbe utensílios plásticos em estabelecimentos públicos a partir de 2021. (SÃO PAULO, SP, 2020).

O modelo econômico de produção linear cujos processos consistem em “extrair, transformar, descartar”, ainda fortemente utilizados na atualidade, dependem de grandes quantidades de materiais de baixo custo e fácil acesso, além de energia. Esse “modelo foi central para o desenvolvimento industrial e gerou um nível de crescimento sem precedentes” (EMF, 2015, p. 2).

Hoje a grande problemática nas grandes cidades deve-se ao grande volume de resíduo gerado o que acarreta um acúmulo de resíduos nos aterros gerando uma problemática ambiental principalmente nas grandes cidades.

São muitas alternativas de reciclagem quer seja de matérias orgânicas como inorgânicas. A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) estabelecida em 2010 através da lei 12305 foi instituída no sentido de enfrentar as questões ambientais sobretudo da geração de resíduos e a necessidade de destinação correta por parte das fontes geradoras. A lei prevê a prevenção e redução na geração dos resíduos com base no consumo sustentável responsabilizando, assim fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes, o cidadão e titulares de serviços de manejo dos resíduos sólidos urbanos na Logística Reversa dos resíduos e embalagens pós-consumo e pós-consumo (BRASIL, 2010). A lei destaca em seu artigo primeiro (BRASIL, 2010):

Art. 1º Esta Lei institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, dispondo sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, bem como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis.

§ 1º Estão sujeitas à observância desta Lei as pessoas físicas ou jurídicas, de direito público ou privado, responsáveis, direta ou indiretamente, pela geração de resíduos sólidos e as que desenvolvam

ações relacionadas à gestão integrada ou ao gerenciamento de resíduos sólidos.

§ 2o Esta Lei não se aplica aos rejeitos radioativos, que são regulados por legislação específica.

Diante dessas informações vemos as dificuldades das fontes geradoras com os materiais plásticos, resíduos sólidos, processos de reciclagem e problemas logísticos apesar dos benefícios diversos a sociedade. Os números apontam para um crescimento exponencial alcançando em 311 mil toneladas sendo os maiores produtores respectivamente China e União Europeia (PLASTICS EUROPE, 2014). Em 2012 a produção no Brasil somou 6,5 milhões de toneladas, praticamente o mesmo número em 2017, sendo 6,2 milhões de toneladas em plásticos transformados e 7,5 milhões de toneladas em resinas plásticas produzidas. (Abiplast, 2018). Uma parte destes materiais com a tecnologia desenvolvida passaram a sofrer ação de degradação, reduzindo o impacto no meio ambiente, porém ainda longe da solução definitiva uma vez que há resíduos os quais não são possíveis de incorporação nos processos produtivos, a exemplo dos termofixos. Este tipo de material requer processos mais complexos de reciclagem o que eleva os custos de reciclagem diferentemente dos termoplásticos que podem sofrer vários ciclos de reciclagem. Conforme relatório do Banco Mundial em 2019, o Brasil é o quarto maior produtor de resíduos plásticos no mundo. (WORLD WILDLIFE FUND, 2019). O Brasil recicla através do processo mecânico entre 500 e 600 mil toneladas de resíduo plástico, conforme dados obtidos de 2014 à 2016. (Abiplast, 2018).

Na indústria, as propriedades são balizadores no processo de reciclagem de forma que a manutenção destas é sinônimo de ganhos financeiros. Desta forma, o processo de reciclagem apresenta inúmeros benefícios, à saber:

- Redução de custos – Inserção de matéria-prima reciclada reduz os custos do processo produtivo com a aquisição de matéria-prima virgem;
- Economia de energia – Indiretamente com a reciclagem ocorre reduções de custos nos processos de fabricação de resina virgem;
- Desenvolvimento sustentável – Redução no consumo de matéria-

prima virgem e inserção no processo produtivo de material reciclado.

Frente às discussões da atualidade sobre meio ambiente e economia circular, tem-se o Polietileno de alta densidade (PEAD) com elevada participação na geração de toneladas de resíduos a serem reciclados em razão do seu alto consumo. O PEAD está entre os materiais plásticos mais utilizados no Brasil e no mundo. Segundo dados coletados em 2018 pela Abiplast, o PEAD representa 13,5% do material plástico utilizado em diversas aplicações. Trata-se do segundo material mais utilizado (Abiplast, 2018). A ABIQUIM, estipulou como meta intermediária que 50% das embalagens de plásticos serão reutilizadas, recicladas ou revalorizadas até 2030. (ABIQUIM, 2018)

O PEAD é um material termoplástico com ótimas propriedades mecânicas e uso geral na indústria de transformação. É processado principalmente por meio dos métodos de: extrusão, injeção e sopro. Por oferecer baixo custo e fácil processamento, o PEAD está entre os materiais mais utilizados para produtos diversificados. O PEAD, ou o Polietileno de baixa densidade (PEBD), estão entre os mais reciclados. A justificativa está na facilidade de captação destes materiais e a fácil transformação. A forma de reciclagem mais utilizada é a reciclagem mecânica (PAIVA; WIEBECK, 2004). Entretanto, a qualidade deste material reciclado pode comprometer a utilização dele, bem como, suas aplicações no mercado. Já é de conhecimento que a utilização de peróxido de dicumila (DCP) em PEAD reciclados, apresenta melhoria de propriedades mecânicas significativas. Dependendo da quantidade de Peróxido utilizada o polímero sofre uma reticulação elevada, impossibilitando-o de ser reciclado novamente (ROCHA et al., 2015).

Para contornar essas dificuldades, busca-se no presente trabalho, preparar um aditivo como agente reticulante para ser adicionado ao PEAD granulado pelas empresas recicladoras e ao próprio PEAD moído, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas do material reciclado, sendo utilizado por meio do processo de injeção. A finalidade e importância deste trabalho está em oferecer facilidade ao micro e pequeno empreendedor que não utiliza materiais virgens, mas necessita de estabilidade das propriedades mecânicas que o material possibilita. Ao se utilizar este aditivo busca-se melhores propriedades sem a necessidade de extrudar o material, considerando sua aplicação direta em forma de grânulo do aditivo ao material moído, semelhante a aplicação de master batch granulado em materiais naturais. Também foi feito uma comparação do aditivo com amostras

irradiadas em 20 e 50 kGy, analisando a reticulação via irradiação.

Desta forma pode-se colaborar com o aumento da quantidade utilizada de material reciclado, contribuindo com a economia do micro e pequeno empreendedor e reduzindo os impactos ao meio ambiente.

1.1 Justificativas

A indústria transformadora de materiais plásticos tem aumentado significativamente, tendo em vista as aplicações para consumo na sociedade associadas às excelentes propriedades finais. Hemais (2003), já destacava que somente os materiais plásticos podem atender as necessidades advindas dessas demandas. Entretanto, diante dessa demanda surge a problemática da geração de materiais pós-consumo bem como o interesse das empresas e da cadeia como um todo em adequar os processos produtivos em prol do desenvolvimento sustentável. Spinacé (2005) ratifica que para sustentar o sucesso da reciclagem de polímeros são necessárias quatro condições básicas, sendo elas: contínuo fornecimento de material bruto para organização da coleta, tecnologia e conversão adequada, mercado para o produto reciclado e viabilidade econômica.

Estima-se que até 2030 o resíduo plástico poluirá nosso ecossistema em mais de 104 milhões de toneladas (WORLD WILDLIFE FUND, 2019), caso nenhuma ação seja tomada. Pessoa (2018) destaca que descarte de resíduos de maneira não muito eficiente, como em aterros sanitários e por operação de incineradores, pode incorrer no lançamento de substâncias nocivas ao meio-ambiente, como gás carbônico e metano, e isso terá implicações gravíssimas na qualidade de vida do ser humano. Diante destas informações o processo de reciclagem de materiais plásticos torna-se fundamental como destaca Gorni (2003), trazendo ganhos financeiros e ambientais.

Tendo em vista estes fatores pensou-se num método capaz de garantir propriedades do PEAD viabilizando econômica e tecnicamente sua utilização no processo produtivo e garantindo as propriedades necessárias para sua aplicação na indústria de transformação. Desta forma, idealizou-se um método de reciclagem de maneira a maximizar resultados no desenvolvimento do trabalho focando seus desdobramentos na eficiência e eficácia das análises.

1.1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades mecânicas e reológicas do polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado, com adição de agente reticulante e irradiação gama.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as propriedades reológicas do material granulado e moído com a variação da porcentagem de utilização de aditivo;
- Determinar a quantidade de aditivo a ser utilizada buscando otimizar a relação custo benefício na aplicação.
- Comparar os resultados obtidos na utilização do aditivo com amostras irradiadas em 20 e 50 kGy;
- Especificar o método de processamento visando à aplicação em escalas industriais;

1.2 Estrutura do trabalho

O trabalho está estruturado em seis capítulos, sendo o primeiro capítulo a introdução, justificando a realização deste trabalho. O capítulo dois está estruturado a revisão da literatura dentro do contexto da indústria de polímeros, o PEAD e o processo de reciclagem.

O capítulo três apresenta a metodologia, materiais e métodos empregados desde o preparo das amostras, passando pelos ensaios até a caracterização.

O capítulo quatro contempla a discussão dos resultados dos diferentes parâmetros utilizados na pesquisa, caracterização dos materiais e viabilidade do aditivo proposto.

O capítulo cinco apresenta as conclusões seguido do capítulo seis com a bibliografia referenciada e consultada durante este trabalho.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Hoje a engenharia permite que uma série de tecnologias possam ser utilizadas pelo homem em prol de seu bem-estar alinhado as suas necessidades de qualidade, custo, design, entre outros. O uso destes materiais ocorre desde o início da civilização com a idade da pedra, descoberta do bronze e ferro. As civilizações antigas por meio do desenvolvimento das ciências passaram a aplicar materiais em diferentes segmentos de construções, armamento e outros.

Dentre estes pode-se citar metais, cerâmicas, polímeros, compósitos, vidros, fibras, madeira etc. Segundo Callister (2000) classificam-se os materiais em seis grupos a destacar: metais, cerâmicos, poliméricos, semicondutores e biomateriais. Caiado (2014) destaca que a história dos materiais se confunde com a história das civilizações, uma vez que o avanço dos grupos ao longo das eras exigiu o aperfeiçoamento destes. A busca de novos materiais visa sobretudo atender às demandas de mercado, porém precisam estar alinhados com o desenvolvimento tecnológicos para obtê-los ou fabricá-los.

Por outro lado, tem-se a pressão da sociedade em função das questões ambientais mobilizando governo e empresa para solucionar os problemas ambientais com práticas corretas. Aspectos relacionados à reciclagem, reutilização, reuso, economia circular, além do desenvolvimento de novos materiais, são grandes desafios para a indústria atual.

2.1 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas a partir de unidades repetitivas menores denominadas meros. O significado de mero é parte, repetição e tem origem no grego, poli significa muitas, por isso o termo polímeros. Os monômeros, a partir das reações de polimerização, dão origem aos diferentes tipos de polímeros sendo essas aplicações direcionadas a diferentes áreas da engenharia e setores da sociedade. As reações podem ser do tipo em cadeia ou etapas por meio dos métodos de preparação do polímero poliadição, policondensação e abertura de anel. Algumas reações de polimerização podem ocorrer por reatividade entre os agentes químicos ou por catalisadores.

Quanto ao comportamento mecânico os polímeros são classificados em plásticos e fibras. Os plásticos são classificados quanto a fusibilidade em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos são polímeros que em função da temperatura assumem elevada viscosidade podendo ser conformado, assumindo formas diversas. São exemplos de materiais termoplásticos: poliestireno, o polietileno, entre outros. Após a sua solidificação estes podem ser fundidos, em temperatura de 135-327 °C, e remodelados tendo em vistas as suas ligações quando hidrogênio (MANO, 2004).

Os materiais plásticos de maneira geral são amplamente utilizados na construção civil, nas indústrias automobilística, elétrica e eletrônica, em móveis e decorações, no vestuário e na indústria de embalagens. Possuem propriedades excelentes, como facilidade de manuseio e processamento com menor consumo de energia e grande durabilidade, comparado a materiais metálicos (SANTIAGO, 2015).

2.2 Polietileno (PE)

O polietileno foi desenvolvido comercialmente em 1940, estando atualmente entre os mais vendidos do mundo. As razões para a alta demanda devem-se a versatilidade do polímero, que pode ser quase transparente ou translúcido, rígido ou flexível, natural ou com a utilização de pigmentos. Seu processamento é considerado fácil, não-tóxico e não-higroscópico. Seu preço de mercado está entre os mais baixos, além da possibilidade de reciclagem por ser um termoplástico. O polietileno possui uma das estruturas mais simples e pode ser reproduzido através de processos que lhe conferem características próprias de densidade, massa molar, distribuição de massa molar, resultando-se na grande variedade de processos de transformação e de aplicações. É obtido pela polimerização do monômero gasoso etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) em reator sob determinadas condições de temperatura e pressão.

O etileno é obtido por meio do craqueamento do etano ou naftas virgens, oriundos do gás natural e do petróleo. A figura 1 abaixo representa essa reação.

Figuras 1 – Reação de craqueamento do etano

Fonte: Autor, 2020

Na utilização de naftas virgens o reator produz vários hidrocarbonetos, que são separados por uma sequência de destilações fracionadas. A destilação é feita sob pressão em razão da baixa temperatura de ebulição destes componentes, sendo -104°C no caso do etileno.

2.2.1 Polimerização do etileno

No decorrer dos anos diferentes sistemas catalíticos foram utilizados na polimerização do etileno. O primeiro polietileno era altamente ramificado, sendo produzido comercialmente via radicais livres com utilização de altas pressões. Mais tarde por meio de menores pressões o processo com catalizadores Ziegler-Natta, se apresentou com menores ramificações.

Nos últimos anos desenvolveu-se sistemas homogêneos que oferecem a grande vantagem de atuar em solução. O mais importante desenvolvimento sobre tecnologias de catalisadores são os metallocenos, pois oferecem algumas vantagens de processo como menor custos e eficiência, produzindo polímeros com propriedades especiais (COUTINHO, 2003).

2.2.2 Classificação dos polietilenos

Tem-se basicamente 4 tipos de polietileno: PEAD (polietileno de Alta Densidade), PEMD (polietileno de Média Densidade), PEBDL (polietileno de Baixa Densidade Linear) e PEBD (polietileno de Baixa Densidade). Esta divisão está principalmente relacionada à configuração das cadeias e à densidade (PECHMANN, 2000).

2.2.3 Polietileno de alta densidade

O PEAD é um material termoplástico, com densidade de 0,935 - 0,960 g/cm³. Apresenta estrutura praticamente isenta de ramificações, sendo altamente cristalino podendo chegar a 90%. Possui propriedades significativas como rigidez, resistência à tração, média resistência ao impacto, resistência a abrasão.

Utilizado em bombonas, recipientes, garrafas, filmes, brinquedos, materiais hospitalares, tubos para distribuição de água e gás, tanques de combustível automotivos e apresenta excelentes propriedades o que amplia seu uso na indústria de transformação somado ao seu baixo custo e fácil processamento. Pode ser processado por meio de processos de extrusão, injeção e sopro assim sua reciclagem ocorre naturalmente, por meio de um processo simples e sem grandes exigências. Atualmente, o PEAD tem sido reciclado, em sua maior parte, por meio do processo de reciclagem mecânica, devido a fatores que podem ser descritos como: custo de mão de obra, baixo investimento para instalação da planta de reciclagem, disponibilidade de matéria prima e o mercado crescente para a venda de polímeros reciclados (GABRIEL, 2016).

ALZERRECA et al. (2015) destacam que sobre a reutilização de materiais devemos considerar a relação direta em seu uso, com a perda de propriedades mecânicas e consequente processo de degradação do material polimérico durante as diferentes fases de seu ciclo de vida (síntese, processamento, estocagem e uso final).

É muito utilizado para a produção de sacos, embalagens e utilidades domésticas como potes e vasilhas. São leves, atóxicos e quimicamente resistentes, podendo entrar em contato com alimentos e produtos farmacêuticos sem transmitir

odor ou sabor (BRASKEN, 2008).

2.3 Reciclagem do Material

Segundo SANTIAGO (2015), o plástico responde por 15% em peso na porção seca de resíduos nas cidades brasileiras que possuem coleta seletiva. Destes 15% o polietileno de baixa e alta densidade são os tipos de plásticos mais descartados (36%). Segundo PIVA e WIEBECK (2004) dependendo do objetivo a ser atingido ou do processo envolvido, a reciclagem de polímeros pode ser englobada em três tipos distintos: mecânica, química e energética. O processo de reciclagem mecânica apresenta etapas como lavagem, moagem, secagem e reproprocessamento, assim resultado em grânulos (pellets). Na reciclagem química o polímero é despolimerizado ou degradado a produtos de baixo peso molecular, porém acarretando a formação de subprodutos e gasto de solvente. A reciclagem energética é resultado da termo-conversão, ou seja, na queima dos resíduos tem-se como subprodutos os gases combustíveis, carvão e energia.

O processo de reciclagem mais utilizado no caso do PEAD é a reciclagem mecânica. As etapas que a constituem são: moagem, lavagem, secagem, extrusão e granulação (PIVA e WIEBECK, 2004). A degradação do polímero pode ocorrer em várias fases, desde a fabricação até o seu processamento. Quando ocorre o processo de reciclagem o estágio de degradação se potencializa, reduzindo significativamente sua resistência mecânica. (PARRONDO et al, 2002).

2.3.1 Ciclo de vida do plástico

Nos últimos anos, a indústria petroquímica fabricante de materiais plásticos tem investido em pesquisas com o objetivo de criar mecanismos para reduzir a vida útil do material plástico em geral. A recente discussão contra as sacolas e os canudos plásticos, mostra que uma sociedade que não possui conhecimento técnico é capaz de mudar os conceitos quanto aos benefícios do material plástico em um produto totalmente prejudicial ao meio ambiente. A indústria de materiais plásticos que por muito tempo se preocupou em conferir resistência aos itens produzidos atualmente divide suas pesquisas considerando a interrupção do ciclo

de vida destes materiais. Segundo PIVA e WIEBECK (2004), essas mesmas indústrias que produzem, processam e transformam materiais plásticos se defrontam com as discussões ambientais, propondo a redução deste tempo de vida útil. O fato a ser discutido é que para cada aplicação tem-se um tipo de material plástico e conseqüentemente um nível de resistência, durabilidade e ciclo de vida. Ainda há espaço para todas essas aplicações sem perda de funções e pensando em sustentabilidade. Diante deste cenário é preciso facilitar a reciclagem e reutilização de materiais plásticos, sendo os processos de reciclagem e reutilização opções acessíveis a todos os setores ligados a este segmento tão importante para a sociedade.

2.3.2 Projeto de reciclagem

Em cada empresa transformadora de materiais plásticos há uma quantidade de material descartado no final de cada mês, seja por má qualidade ou desperdícios inerentes ao processamento. Esses materiais são destinados a empresas recicladoras as quais após processo de separação e lavagem, destinam esses materiais ao processo de reciclagem. Entretanto, este processo é mais complexo quando pensamos em uma cadeia transformadora de vários materiais plásticos, segundo PIVA e WIEBECK (2004), a reciclagem de resíduos é um assunto complexo quando se trata de custos e gestão. Há diferenças regionais no que diz respeito à política ambiental e a legislação vigente no local escolhido para a instalação da recicladora.

Portanto, antes de instalar um projeto de reciclagem devem-se levar em consideração todas as ações e operações envolvidas na atividade como: coleta, armazenamento, transporte, beneficiamento primário do resíduo e o eventual tratamento de resíduos gerados durante o próprio processo de reciclagem. Estas operações estão todas interligadas, influenciando umas às outras, sem contar com os recursos humanos, local onde se estabelece a Recicladora e a venda ou distribuição do produto. Não analisar o processo completo pode acarretar custos e conseqüente perda de lucro da atividade empresarial. Desta forma, desenvolver ou facilitar métodos de reciclagem e reutilização dos materiais plásticos em cada empresa transformadora continuará sendo um desafio emergencial.

2.4 Mecanismo de Degradação do Polietileno

Segundo DEPAOLI (2008) a degradação de polímeros pode ocorrer através de:

- Quebra de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização.
- Também podem ocorrer através de reação térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou fratura por fadiga.

Qualquer que seja a forma ou o tipo de degradação, tudo começa com o rompimento de uma ligação química covalente, seja na cadeia principal ou em cadeia lateral.

Esta quebra vai gerar espécies reativas que vão desencadear o processo de propagação. Estas espécies reativas são na maioria dos casos, radicais livres.

Há três tipos de degradação que podem ocorrer no polietileno durante o processamento: degradação térmica, degradação mecânica e degradação química. Os três tipos podem ocorrer simultaneamente em que o mecanismo é denominado processo de degradação termo oxidativa. Este processo pode conduzir a alterações substanciais da estrutura molecular. A figura 2 demonstra a degradação do polímero, que se deve à quebra de cadeias originando a formação de substâncias com grupos carbonilo e carboxilo, liberando substâncias voláteis e gás carbônico. Surgem também reticulações competitivas entre alguns radicais (MENDES, 2005).

Figura 2 – Oxidação térmica do polietileno

Fonte: MENDES, A. L. V., 2006.

GOMES et al. (2011), estudam a degradação de filmes de polietileno com aditivos pró-degradantes mediante envelhecimento acelerado. Para tal foi investigada a ação do ultravioleta (UV) por meio de FTIR, DTGA e DSC que apesar

do aumento da cristalinidade, com a adição do aditivo, o processo oxidativo foi notório, ou seja, a degradação ocorreu.

2.5 Classes de aditivos

Segundo RABELO (2000), todos os polímeros comerciais recebem aditivos, seja quando da síntese, durante o processamento ou em uma etapa anterior. ANDRADE (2015), ressalta que estes materiais por si só, não conseguem atingir todas as propriedades desejadas para aplicações comerciais e assim geram a necessidade de desenvolvimento dos materiais compostos. Neste sentido, SILVA et al. (2005), colaboram enfatizando que estes aditivos são importantes para alteração das propriedades dos materiais. Existem basicamente duas razões para a necessidade de se introduzir aditivos na massa polimérica. A primeira é a necessidade de alterar as propriedades do material, tornando-o mais rígido ou mais flexível, ou até mesmo de custo menor. O segundo aspecto é a necessidade de conferir estabilidade ao material durante o serviço ou durante o processamento. Em vista disso, pode-se então classificar os aditivos em duas categorias gerais:

- Aditivos protetores: estabilizantes, lubrificantes e anti-estéticos;
- Aditivos modificadores: os demais.

A tabela 1 estratifica estas duas classes a fim de detalhar os tipos e a função de cada um deles, conforme PIATTI (2005).

Tabela 1 – Tipos de aditivos e suas funções

Aditivo	Função do aditivo
Lubrificante	Reduzir o atrito
Pigmentos	Conferir a cor desejada
Estabilizante térmico	Evitar a decomposição por aquecimento
Estabilizante UV	Evitar a decomposição causada por raios UV solares
Retardante de chamas	Reduzir a inflamabilidade
Biocida	Inibir a degradação por microorganismos
Carga	Aumentar a resistência ao desgaste por abrasão E reduzir o custo do material
Antioxidante	Minimizar a oxidação provocada por oxigênio e ozônio atmosféricos
Plastificante	Aumentar flexibilidade
Reticulantes	Ligações entre moléculas
Anti-estático	Evitar a eletrização por atrito
Aromatizante	Conferir odores desejados ou alterar

Fonte: PIATTI, T. M., 2005

UEKI e ZANIN (1997), estudaram a influência de diferentes aditivos protetores em amostras de PEAD dentre estes o dióxido de titânio, negro de fumo, antioxidante e estabilizante ao raio ultravioleta. Já ANDRADE (2015), em seu estudo propôs o desenvolvimento de um composto de PEAD com a adição de talco (silicato de magnésio hidratado), através de processo de extrusão, obtendo aumento da resistência mecânica do material.

Com a aplicação de aditivos do tipo modificadores PIVA (2014), produziu em escala laboratorial filmes de PEAD utilizando agente deslizante a base de erucamida e agente reticulante para aplicações em embalagens para alimentos, isto proporcionou maior resistência ao rasgo do filme (coeficiente de fricção). Neste sentido CRUZ et al (2008), estudaram as atividades reológicas do PEAD virgem e PEAD virgem com incorporação de material reciclado onde alcançaram uma diminuição da massa molar e aumento na sua distribuição. A partir desta segunda classe, apresenta-se como objeto de estudo científico, um aditivo reticulante buscando a melhoria de propriedades pós-processo de reciclagem.

2.5.1 Mecanismo de ação dos aditivos reticulantes e a reologia

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria por meio da análise, entre outras, das respostas, na forma de deformações ou tensões, de um material à aplicação de uma tensão ou de uma deformação. A matéria pode estar no estado líquido, sólido ou gasoso. O conhecimento das características reológicas de um polímero pode informar sob a sua processabilidade e possibilidade de transformação por moldagem, injeção ou extrusão. As propriedades de fluxo de fluidos viscoelásticos são dependentes da temperatura, da taxa de deformação e do tempo de observação (BRETAS e DAVILA, 2000).

Dentre as propriedades reológicas, a viscosidade é um dos parâmetros mais utilizados no estudo do comportamento dos materiais poliméricos durante o processamento, uma vez que, a maioria dos processos de transformação ocorre em fluxos cisalhantes. Medidas de módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em cisalhamento, que estão relacionados com a energia armazenada e energia dissipada durante um ciclo, respectivamente, também são muito utilizadas no estudo de processamento de polímeros. Em relação ao módulo de armazenamento (G'), o cruzamento das macromoléculas e sua rigidez interferem diretamente em seus resultados e o módulo de perda (G'') dependerá das ligações dos segmentos das cadeias, bem como, o deslocamento da cadeia, uma em relação à outra. A taxa de aplicação de deformação ou tensão e a temperatura do ensaio vão influenciar no comportamento elástico e viscoso destes materiais.

O estudo da dependência da viscosidade com a temperatura ajuda a esclarecer o mecanismo do processo de fluxo, a elucidar a relação estrutural dos polímeros e seu comportamento sob deformações além de ter um substancial efeito na processabilidade do material visto que é a sensibilidade da viscosidade com a alteração de temperatura que determina a escolha das condições de processamento (CRUZ et al. 2008).

A reticulação pode ocorrer por meio do método de radiação ou uso de agentes de reticulação, com adição de peróxidos orgânicos. O agente reticulante age na estrutura do material, melhorando as propriedades mecânicas do PEAD reciclado, sem que ocorra o processo de reticulação completa do material. O agente

reticulante tem a função de excitar elétrons das macromoléculas, gerando radicais livres que se encaixam para obter as ligações cruzadas (RABELO, 2000).

SANCHES e FERREIRA (2003), aplicaram através da extrusão reativa do PEAD o peróxido de dicumila produzindo a reticulação dele aumentando seu caráter pseudoplástico. Estas resinas de PEAD reticulado apresentaram maior resistência do fundido. As propriedades térmicas não apresentaram mudanças significativas com estas condições de reação reativa.

Já GOMES et al. (2011), estudaram o comportamento dos filmes de polietileno com aditivos pró-degradantes após envelhecimento acelerado. Os aditivos pró-degradantes agem acelerando o processo de degradação dos materiais poliméricos por meio de oxidação e de cisão de cadeia. Foi observado um leve deslocamento na T_m do material, em virtude da irradiação ultravioleta nas regiões amorfas do polietileno e às reações de cisão de cadeia.

Neste mesmo sentido BABETTO (2015), estudou a incorporação de agentes pró-degradantes em PEAD baseado em processos de degradação termomecânico, termo oxidativo (80°C e 60°C) e intemperismo acelerado (Q-UV). O estudo constatou que o aditivo promove maior proteção na foto oxidação do que na termo oxidação.

Tendo em vista que a temperatura afeta diretamente a viscosidade e ambas determinam os parâmetros de processamento, deve-se verificar o mecanismo do processo de fluxo, a relação estrutural dos polímeros e a viscosidade (CRUZ et al. 2008).

GU et al. (2014) estudaram o efeito do peróxido de benzoíla e do divinil benzeno nas propriedades das poliolefinas recicladas. O trabalho foi realizado em misturas de polietileno e polipropileno. Os resultados apontaram para uma melhor taxa de fluxo fundido e aumentou a resistência ao impacto, isto foi potencializado com a adição em conjunto do peróxido de benzoíla e do divinil benzeno.

Apesar do peróxido de benzoíla promover o aumento de eficiência em termos de reação de reticulação e melhorias da propriedade, o divinil benzeno

ampliou estes resultados. A reticulação química reduziu levemente a estabilidade térmica.

Em termos de mecanismo de formação de ramificações, os efeitos das ramificações de cadeias longas (LCB) sobre o comportamento reológico de materiais modificados com peróxido têm um papel significativo na caracterização desses materiais. O grau de ramificação, a sua estrutura e o nível de ramificação afetam o comportamento reológico de diferentes maneiras.

PARMAR et al. (2009) investigaram as propriedades reológicas e moleculares da ramificação de cadeia longa induzida por peróxido orgânico de resina de polietileno reciclado e virgem de alta densidade. Os testes reológicos para o material modificado exibiram um aumento nas propriedades viscoelásticas. Isto pode ser atribuído ao maior grau de ramificação. A massa molar de todos os materiais foi modificada com a adição do peróxido orgânico.

Percebe-se que os ganhos em termos de propriedades são inúmeros e isto se deve à utilização de aditivo reticulante o que resulta na melhoria de propriedades mecânicas (resistência ao impacto, resistência à tração, melhoria do módulo de elasticidade) e maior controle do índice de fluidez, parâmetro de valor alto em materiais reciclados, o que impossibilita sua utilização em produtos obtidos por processo a sopro. Outra vantagem é a razão custo/benefício, utilizando-se material reciclado com aditivo, podendo-se chegar a índices de qualidade aproximados dos materiais virgens, sem que aconteça sua reticulação total, ou seja, este material poderá ser reciclado novamente.

2.5.2 Efeitos da radiação em polímeros

Utiliza-se a radiação de alta energia em materiais poliméricos para melhorar suas propriedades. As aplicações podem ser diversas, mas normalmente tem a finalidade industrial. A reticulação é uma das finalidades, onde ocorre modificação das cadeias poliméricas pela irradiação gerando ligações cruzadas e cisão. Busca-se com essa reticulação o aumento de propriedades mecânicas, viscosidade, estabilidade térmica e redução do índice de fluidez devido à formação de uma rede tridimensional (CLELAND et al., 2003). A cisão de cadeia gera degradação, em razão da quebra das cadeias que resultará em perda de propriedades mecânicas e

redução da resistência térmica e consequente aumento do índice de fluidez.

A figura abaixo apresenta os resultados da irradiação de polímeros:

Figura 3 – Radiação em polímeros

Fonte: Autor, 2020

2.5.3 Processo de irradiação gama

Os benefícios do processo de irradiação gama em polímeros para reticulação são conhecidos em estudos anteriores, sabe-se que a dose absorvida no processo de irradiação no PEAD promove a formação de ligações cruzadas e normalmente ocorre a reticulação do material. Porém, é preciso ter cuidado aos efeitos de degradação que podem ocorrer paralelamente à expectativa de melhorar as propriedades mecânicas. A degradação pode ocorrer conforme a dose absorvida e a taxa de dose utilizada no processo, o que vai alterar o comportamento físico, químico, mecânico e térmico, entre outros, do material e isso, na maioria das vezes, é evidenciado pela avaliação empírica.

CASTRO (2017) estudou os efeitos da irradiação em compósito polipropileno com fibra de vidro. Em seu estudo comprovou que a degradação ocorreu, por meio do mecanismo de cisão de cadeias. Houve a reticulação do material para as doses de 50, 100 e 150 kGy.

et estudaram o comportamento térmico de misturas de polietileno reciclado com irradiação gama. Em seu estudo a cristalinidade da mistura reciclada diminuiu

com a irradiação gama. A irradiação gama produz modificações no polietileno, principalmente ligações cruzadas nas regiões amorfas, que impedem a formação de novos cristais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Tipo de Pesquisa

A pesquisa aplicada tem objetivo exploratório, baseada em pesquisa bibliográfica por meio de livros, periódicos, sites especializados e artigos acadêmicos, relacionando dados conforme tema abordado.

A análise quantitativa foi por meio de experimentos que foram realizados no que diz respeito a análise dos resultados referente ao tema dessa dissertação.

3.1.1 Métodos de procedimentos

O estudo de caso é o método a ser utilizado, onde foram testados as quantidades de aditivo buscando-se o melhor custo benefício, onde os procedimentos de coleta basearam-se em levantamento dos dados e informações” (MARCONI e LAKATOS, 2006).

3.1.2 Técnicas de Pesquisa

Através de experimentos e com embasamento bibliográfico foram analisados os dados coletados com o objetivo de explicar os processos e concluir com os resultados visando o melhor custo-benefício. A pesquisa é um meio para a resolução de problemas, por meio de processos científicos e técnicas que podem ser: entrevistas, questionários, observação, medidas e estimativas, testes, histórias de vida e formulários” (MARCONI e LAKATOS, 2006).

3.2 Materiais

3.2.1 Polietileno de alta densidade (PEAD) granulado

Foi utilizado o PEAD granulado (POLIPEAD – C0), adquiridos da empresa Polibalbino Indústria Comércio e Representação de Termoplásticos LTDA. As propriedades desse material estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades do PEAD

Propriedades	Valor nominal	Unidade
Densidade	0,961	g/cm ³
Temperatura de fusão	130	°C
Índice de fluidez (ASTM1238)	7.0	g/10 min

Fonte: POLIBALBINO, 2018

3.2.2 Aditivo Reticulante

O aditivo reticulante é formado por dois materiais: Polietileno de baixa densidade (PEBD) e peróxido orgânico:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD) virgem, fabricado pela empresa Braskem S/A. As propriedades deste material estão descritas na tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades do PEBD

Propriedades	Valor nominal	Unidade
Densidade	0,918	g/cm ³
Temperatura de fusão	120	°C
Índice de fluidez (ASTM1238)	5.0	g/10 min

Fonte: BRASKEM, 2018

- Peróxido orgânico Di-(2-terc-butil peroxi-isopropil)-benzeno fabricado pela empresa Arkema Química LTDA, com nome comercial LUPEROX F. As propriedades deste material estão descritas na tabela 4.

Tabela 4 – Propriedades do peróxido orgânico

Substância	Composição
Nome químico ou nome técnico:	Di-(2-terc-butil peroxi-isopropil)-benzeno
Densidade absoluta:	0,97 g/cm ³ a 20 °C
Ponto de fusão/ponto de congelamento:	≥ 37 a 54° C

Fonte: ARKEMA QUÍMICA, 2018

3.3 Métodos

3.3.1 Etapas Experimentais

A figura 4 traz uma representação esquemática das etapas experimentais, onde o aditivo reticulante preparado a partir de PEBD virgem com peróxido orgânico foi adicionado em proporções 0,4%, 0,7%, 1% ao PEAD granulado e moído, conforme tabela 5. Posteriormente estes dois materiais (granulado e moído) foram submetidos a irradiação gama em doses 20 e 50 kGy para comparação.

Figura 4 – Etapas experimentais

Fonte: Autor, 2020.

3.3.2 Preparação das Amostras

Os PEADs (granulado e moído) foram preparados com aditivo reticulante nas proporções 0,4%, 0,7% e 1%, sendo que o material moído foi produzido a partir dos “galhos” de injeção do material granulado após as primeiras injeções. Também foram separadas amostras de material granulado e moído para irradição gama nas doses de 20 e 50 kGy. A tabela 5 apresenta as amostras conforme numeração, material e modificação por aditivo (%) ou irradição gama (kGy).

Tabela 5 – Amostras

N° amostra	Material	Aditivo (%) / dose (kGy)	Gramas/ 1 kg
1	Material granulado	0	-
2	Material granulado	0,4% aditivo	4
3	Material granulado	0,7% aditivo	7
4	Material granulado	1% aditivo	10
5	Material moído	0	-
6	Material moído	0,4% aditivo	4
7	Material moído	0,7% aditivo	7
8	Material moído	1% aditivo	10
9	Material granulado	20 kGy	-
10	Material granulado	50 kGy	-
11	Material moído	20 kGy	-
12	Material moído	50 kGy	-

Fonte: Autor, 2020

A quantidade de aditivo foi limitada a 1% em razão da dificuldade de injeção com 1,3%. Testou-se a aplicação de 1,2 e 1,3% e o resultado foram corpos de prova com falha de injeção. Desta forma, limitamos a 1% de utilização.

3.3.3 Preparação do aditivo

O aditivo foi preparado utilizando-se o polietileno de baixa densidade virgem (PEBD) fabricado pela empresa Braskem S/A e o Peróxido orgânico Di-(2-terc-butil peroxi-isopropil)-benzeno. O peróxido foi aquecido a 38° C em equipamento banho maria, até passar para o estado líquido.

Para efetuar a mistura do peróxido líquido ao PEBD granulado, foi utilizado um misturador de plásticos industrial. O tempo de mistura durou 5 minutos, sendo preparado 1 kg de aditivo na proporção 900 g de PEBD e 100 g de peróxido sólido (9:1). Em seguida, os grânulos revestidos por peróxido líquido ficaram expostos dentro do misturador aberto, para secagem em temperatura ambiente, por 30 minutos. A figura 5 mostra o aditivo pronto para utilização.

Figura 5 – Aditivo em grânulos para pronta utilização

Fonte: Autor, 2020.

3.3.4 Processamento por injeção

O processamento ocorreu em corpos de prova (CP) para ensaios de resistência a tração, resistência ao impacto IZOD e resistência a flexão. A injetora utilizada foi de marca PAVAN ZANETTI, modelo HXF128/90V localizada no SENAI SP. Foram injetados corpos de prova conforme tabela 5. O processo de moagem ocorreu com os “galhos” de injeção deste mesmo material em moinho industrial sem contaminação de outros materiais. As amostras de PEAD com aditivo foram misturadas manualmente em lotes de 1500 g. A cada troca de porcentagem o cilindro da rosca foi descarregado e limpo com PEAD sem aditivo. A figura 6 apresenta a injetora utilizada neste processamento.

Figura 6 – Máquina injetora utilizada

Fonte: Autor, 2020.

A tabela 6 apresenta os parâmetros de processo utilizados durante o processo de injeção. Conforme aumento da quantidade de aditivo, houve variação no tempo de injeção.

Tabela 6 – Parâmetros de injeção em todas as amostras

Zona 1 (°C)	Zona 2 (°C)	Zona 3 (°C)	Zona 4 (°C)
240	215	210	200
Tempo de resfriamento (s)	Tempo de Recalque (s)	Dosagem (mm)	Pressão de Recalque (bar)
22	4	56	25

Tempo de injeção com variação de 1.82 a 2.92 s

Fonte: Autor, 2019

A figura 7 apresenta o material granulado com adição do agente reticulante. A mistura ocorreu manualmente.

Figura 7 – Material granulado com aditivo

Fonte: Autor, 2020.

A figura 8 apresenta os corpos de prova injetados e o galho de injeção utilizado para moagem posteriormente. Os corpos de prova foram sequenciados para facilitar os ensaios realizados.

Figura 8 – Corpos de prova (CP)

Fonte: Autor, 2020.

A figura 9 apresenta o material moído oriundo dos galhos de injeção com aditivo (agente reticulante). A mistura do aditivo ao material moído ocorreu manualmente.

Figura 9 – Material moído (cor cinza) com aditivo (cor branca)

Fonte: Autor, 2020

3.3.5 Processo de Irradiação em fonte gama dos corpos-de-prova

Foram separados dois grupos de corpos de prova (CP), oriundos do material granulado e material moído. Ambos foram submetidos a irradiação gama de uma fonte de Cobalto-60 no irradiador multipropósito (CTR-IPEN-CNEN/SP). O processo ocorreu em temperatura ambiente, na presença de ar atmosférico, nas doses de 20 kGy e 50 kGy e taxa de dose aproximadamente de 5,2 kGy h⁻¹.

3.4 Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos apresentam ou fornecem dados para análises que caracterizam o comportamento dos materiais mediante os esforços que lhes são aplicados. Indicam os valores de resistência mecânica expressos por tensões ou deformações. Os corpos de prova foram obtidos sob moldagem por injeção. As dimensões dos corpos de prova foram conformes a normas ASTM de cada tipo de ensaio.

3.4.1 Ensaio para determinação da resistência à tração

Trata-se dos ensaios mecânicos de materiais mais simples e mais importantes. Este método abrange a determinação das propriedades de tração de plásticos na forma de corpos de prova normalizados quando ensaiados sob condições definidas de pré-tratamento, temperatura, umidade e velocidade da máquina de ensaio. Neste ensaio é possível obter resultados como:

- a) Resistência à tração: Máxima tensão de tração suportada pelo corpo de prova durante o ensaio de tração.
- b) Resistência à tração na ruptura: Tensão de tração no momento da ruptura do corpo de prova.
- c) Alongamento ou deformação(Δl): Aumento no comprimento produzido na porção estreita do corpo de prova, por uma carga de tração. É expresso em unidades de comprimento.
- d) Alongamento ou deformação na ruptura: Alongamento do corpo de prova no momento da ruptura.
- e) Módulo de elasticidade (E) ou módulo de Young: Relação de tensão e a correspondente deformação relativa abaixo do limite de proporcionalidade do material. É expresso por força por unidade de área.

Para determinação da resistência à tração, módulo de elasticidade, força máxima na ruptura e suas respectivas deformações foi utilizado o dinamômetro da marca EMIC, disponível no laboratório do SENAI SP, conforme norma ASTM D 638. A figura 10 apresenta o equipamento:

Figura 10 - Equipamento da marca EMIC disponível no SENAI SP

Fonte: Autor, 2019.

3.4.2 Ensaio para determinação da resistência a flexão

O ensaio para determinação da resistência à flexão, possui também as mesmas características do ensaio de tração, onde tem como tipo de solicitação, velocidade constante de deformação, porém a solicitação é diferente, pois causa flexão no corpo de prova, onde este é apoiado em dois pontos, recebendo a solicitação no centro do corpo de prova, causando tração nas fibras externas deste. Como resultado, tem-se que a tensão de flexão é a reação à solicitação aplicada. É normalmente encontrado que a resistência à flexão de um termoplástico é superior a resistência à tração, essa diferença também está relacionada com formas de crescimento diferentes de micro trincas. O ensaio de flexão foi realizado para determinar as propriedades de Resistência à Flexão, Módulo de Elasticidade e Deformação. O equipamento utilizado foi EMIC DL2000 com 200 kgf de carga. O ensaio foi realizado no SENAI SP, conforme norma ASTM D 790. A figura 11 apresenta este equipamento.

Figura 11 - Equipamento da marca EMIC disponível no SENAI SP

Fonte: Autor, 2019.

3.4.3 Ensaio para determinação da resistência ao impacto IZOD

O ensaio é realizado através de um corpo de prova com entalhe de “V” sendo fixado na vertical e golpeado por um pêndulo de energia padronizado em Joules. A energia gasta no impacto é usualmente dividida pela espessura do corpo de prova na região do entalhe (J/m) ou em alguns casos dividida pela área remanescente ao entalhe no corpo de prova (KJ/m²). O ensaio para determinação da resistência ao impacto tipo Izod, foi realizado com martelo de (pêndulo) à temperatura ambiente, no equipamento modelo Resil Impactor da Ceast, localizado no laboratório do SENAI SP. Seguindo a norma ASTM D-256 (23°C). Pêndulo 1J. A figura 12 apresenta este equipamento:

Figura 12 - Equipamento para ensaio de resistência ao impacto Izod disponível no SENAI SP.

Fonte: Autor, 2020.

3.5 Ensaios de caracterização

3.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O ensaio de termogravimetria foi realizado no Equipamento para Teste de Análise Termogravimétrica (TGA) da Netzsch MODELO TF 209 Tarsus, localizado no laboratório do SENAI SP. Foram utilizadas amostras com massa entre 11.33 à 13.35 mg que foram degradadas na faixa de temperatura de 35 °C a 900 °C e razão de aquecimento de 20 °C/min. Esse ensaio foi realizado conforme a norma ASTM E 1131. A figura 13 apresenta este equipamento:

Figura 13 - Equipamento para Ensaio de TGA disponível no SENAI SP.

Fonte: Autor, 2020.

3.5.2 Análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios de DSC foram feitos em um calorímetro exploratório diferencial da TA Instrumentos MODELO Q20 localizado no laboratório da Escola SENAI Mario Amato. As amostras com massa 5.5 mg, foram colocadas em cápsulas fechadas de alumínio e submetidas ao seguinte ciclo térmico:

- a) Estabilização à 25 °C
- b) Aquecimento de 10 °C/min até 200 °C;
- c) Resfriamento de 10 °C/min até 20 °C
- d) Aquecimento de 10 °C/min até 200 °C.

A razão de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹, teve o mesmo valor em todo ciclo de temperaturas registradas e o processo foi realizado na presença de N₂ ultra puro, sob fluxo de 50 ml/min⁻¹. Este procedimento foi conforme a norma ASTM D3418.

Com utilização desta técnica observa-se as mudanças de (fusão e cristalização) das amostras, obtendo dados para o cálculo da cristalinidade conforme equação (1):

$$X = [\Delta H_f] / \{[\Delta H_f^o] \times 100\} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde ΔH° é a variação de entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino assumido como 293 J/g e ΔH_f é a variação de entalpia da amostra. (CANEVAROLO, 2013). A figura 14 apresenta este equipamento:

Figura 14 - Equipamento para Ensaio de DSC disponível no SENAI SP.

Fonte: Autor, 2020.

3.5.3 Determinação do Índice de Fluidez

Índice de fluidez é a quantidade de massa de material termoplástico fundido que escoa em um determinado intervalo de tempo sob condições normalizadas. O índice de fluidez está inversamente relacionado com o peso molecular e a viscosidade dos polímeros. Para determinação dos índices o equipamento utilizado foi composto por um plastômetro de extrusão e uma balança analítica digital. Este primeiro com estrutura de aço (matriz e pistão), em dimensões padronizadas, e termostato para o controle de temperatura. Para este ensaio seguiu-se a norma ASTM D 1238, temperatura de 190°C com peso de 10 kg. A figura 15 apresenta este equipamento:

Figura 15 - Equipamento da marca DSN disponível no SENAI SP.

Fonte: Autor, 2020.

3.5.4 Estudo de Reometria Oscilatória

Foi realizado reometria oscilatória no material granulado e moído (reômetro Antor Paar MCR 102), aquecimento placa de Peltier, geometria placa-placa, dimensão da placa 25mm, temperatura de 200°C, frequência angular 0,1 a 100 1/s, amplitude 2%. As amostras para este ensaio foram discos injetados. Utilizamos o modelo de Carreau - Yasuda para obter a viscosidade na taxa de cisalhamento zero. A figura 16 apresenta o equipamento.

Figura 16 – Reômetro Oscilatório, SENAI SP

Fonte: Autor, 2020.

3.6 Caracterização do agente reticulante como aditivo

Após preparação do aditivo como agente reticulante e projetando a comercialização dele, realizou-se um ensaio de espectrometria de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para verificar a estrutura química do aditivo. Os ensaios foram realizados no espectrômetro FTIR marca Thermo Nicolet, modelo 380 FT-IR (IPEN-CNEN/SP). As amostras na forma de placas com aproximadamente 300 μ m de aresta foram analisadas no modo transmitância, na faixa da radiação infravermelho média, intervalo de frequência de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} , com resolução de 2,0 cm^{-1} . Os espectros foram registrados à temperatura de 23°C utilizando-se a média de 8 varreduras. A figura 17 apresenta o equipamento para este ensaio.

Figura 17 – Aparelho da Thermo Nicolet, modelo 380 FT-IR (IPEN/SP)

Fonte: Autor, 2020

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaios mecânicos com adição de agente reticulante

4.1.1 Ensaio para determinação da Resistência à tração

A tabela 7 apresenta os resultados das amostras submetidas ao ensaio de tração utilizados para comparação dos materiais granulado e moído com agente reticulante. Foram utilizados 10 corpos de prova (CP) por amostra.

Tabela 7 – Propriedades mecânicas – Resistência à tração

Nº	Amostra	Varição da Amostra (% aditivo)	Média do Módulo de Elasticidade (kgf/cm ²)	Desvio Padrão	Taxa de aumento Ref. Amostras 1 e 5 (%)
1	Material granulado	0	4769	1298	-
2	Material granulado	0,4% aditivo	4996	839	4,76
3	Material granulado	0,7% aditivo	5241	1113	9,90
4	Material granulado	1% aditivo	5318	827	11,5
5	Material Moído	0	4112	1441	-
6	Material Moído	0,4% aditivo	4114	1442	0,05
7	Material Moído	0,7% aditivo	4354	1229	5,89
8	Material Moído	1% aditivo	4723	1098	14,86

Fonte: Autor, 2020.

O ensaio de resistência à tração, apresenta melhora no módulo de elasticidade em todas as amostras com aditivo. Nota-se que os valores obtidos nas amostras (1 e 8) se igualam no módulo de elasticidade. A adição de 1% de agente reticulante ao material moído deu praticamente o mesmo resultado quanto ao módulo de elasticidade. A taxa de aumento (%) no material moído apresenta melhora de 14,86% quando comparado ao material moído sem aditivo. A resistência elástica dos materiais à deformação, é medida pelo módulo de elasticidade (E), no caso de materiais com relações tensão-deformação lineares na região elástica espera-se que o material tenha um alto valor de rigidez e baixa

deformação se o seu módulo de elasticidade for elevado. A alta rigidez de módulo corresponde a uma deformação relativamente pequena para a mesma tensão. A propriedade de rigidez é importante em aplicações onde se deseja manter um mínimo de deformações, ou seja, quando buscam-se valores elevados no módulo de elasticidade.

A tabela 8 apresenta os resultados de resistência à tração (Tensão na força máxima) e a deformação específica na força máxima:

Tabela 8 – Resistência à tração (Tensão na força máxima)

Nº	Amostra	Variação da Amostra (% aditivo)	Tensão na força máxima (kgf/cm ²)	Desvio padrão	Def. específica na força máxima (%)	Desvio padrão
1	Material granulado	0	155	12	16.6	0.5
2	Material granulado	0,4%	160	10	17.4	0.8
3	Material granulado	0,7%	164	14	17.2	0.5
4	Material granulado	1%	173	13	16.6	0.5
5	Material Moído	0	144	8	18.2	0.9
6	Material Moído	0,4%	148	8	18.3	0.8
7	Material Moído	0,7%	152	4	18.3	1.1
8	Material Moído	1%	154	6	17.2	0.5

Fonte: Autor, 2020.

Conforme resultados obtidos nota-se aumento da resistência à tração em todas as amostras. A aplicação de 1% de aditivo ao material moído (amostra 8) confere igualdade de resultado com a amostra nº 1.

A deformação ocorrida na força máxima apresenta comportamento semelhante em todas as amostras, isto é, baixa deformação apresentando maior

resistência mecânica, de acordo com os resultados obtidos no módulo de elasticidade.

A tabela 9 apresenta os resultados obtidos na deformação específica na ruptura (%):

Tabela 9 – Deformação específica na ruptura (%)

Nº	Amostra	Variação da Amostra (% aditivo)	Def. específica na ruptura (%)	Desvio Padrão
1	Material granulado	0	318	15
2	Material granulado	0,4%	288	18
3	Material granulado	0,7%	234	22
4	Material granulado	1%	225	21
5	Material Moído	0	330	17
6	Material Moído	0,4%	212	21
7	Material Moído	0,7%	195	25
8	Material Moído	1%	207	28

Fonte: Autor, 2020.

Conforme resultados obtidos, nota-se que as maiores deformações ocorrem na ausência do aditivo, indicando menor resistência mecânica. Quando ocorrem maiores aplicações do aditivo a deformação na ruptura é reduzida.

As propriedades mecânicas são importantes em aplicações onde se deseja manter um mínimo de deformações.

4.1.2 Ensaio para determinação da Resistência à flexão

A tabela 10 apresenta os resultados das amostras submetidas ao ensaio de flexão utilizados para comparação dos materiais granulado e moído com agente reticulante. Foram utilizados 10 corpos de prova (CP).

Tabela 10 – Propriedades mecânicas – Resistência à flexão

Nº	Amostra	Variação da Amostra (% aditivo)	Tensão máxima (kgf/cm²)	Taxa de aumento Ref. Amostras 1 e 5 (%)	Desvio Padrão
1	Material granulado	0	138.9	-	17.6
2	Material granulado	0,4%	119.0	-	8.2
3	Material granulado	0,7%	130.4	-	5.8
4	Material granulado	1%	156.8	12,89	12.0
5	Material Moído	0	110.6	-	15.9
6	Material Moído	0,4%	138.5	25,23	15.5
7	Material Moído	0,7%	140.2	26,76	16.6
8	Material Moído	1%	171.3	54,88	21.5

Fonte: Autor, 2020.

O ensaio de flexão tem as mesmas características do ensaio de tração, onde a velocidade deve ser constante de deformação, porém a solicitação é diferente, pois causa flexão no corpo de prova. O corpo é apoiado em dois pontos recebendo a solicitação no centro do corpo de prova, causando tração nas fibras externas deste. Como resultado, tem-se que a tensão de flexão é a reação à solicitação. Comparando a amostra 1 (material granulado sem aditivo) com a amostra 6 (material moído com 0,4% de aditivo) há igualdade nos resultados em relação a tensão máxima. As amostras 7 e 8 superam a amostra 1, em 54,88% de aumento.

A tabela 11 apresenta os resultados referente ao módulo de elasticidade dos materiais:

Tabela 11 – Módulo de elasticidade no ensaio de flexão

Nº	Amostra	Variação da % de aditivo	Módulo (kgf/cm²)	Taxa de aumento Ref. Amostras 1 e 5 (%)	Desvio Padrão
1	Material granulado	0	5171		521
2	Material granulado	0,4%	5414	4,69	610
3	Material granulado	0,7%	5667	9,59	437
4	Material granulado	1%	6196	19,82	481
5	Material Moído	0	4539		562
6	Material Moído	0,4%	4971	9,51	610
7	Material Moído	0,7%	5446	19,98	430
8	Material Moído	1%	6329	39,43	518

Fonte: Autor, 2020.

Conforme resultados obtidos à medida que a porcentagem de aditivo aumenta o módulo de elasticidade também aumenta. Verifica-se que a amostra 1 (material granulado sem aditivo pode ser comparado a amostra 7 (material moído com 0,7% de aditivo), com a amostra 7 com valor superior. O módulo de elasticidade corresponde a rigidez do material, conferindo boas propriedades mecânicas.

4.1.3 Ensaio para determinação da Resistência ao impacto

A tabela 12 apresenta os resultados das amostras submetidas aos ensaios de resistência ao impacto para comparação dos materiais granulado e moído, com agente reticulante. Foram utilizados 10 corpos de prova (CP) para cada amostra.

Tabela 12 – Propriedades mecânicas – Resistência ao impacto izod

Nº	Amostra	Variação da Amostra (% aditivo)	Energia absorvida (J)	J/m	Taxa de aumento Ref. Amostras 1 e 5 (%)	Desvio padrão
1	Material granulado	0	0.686	224.4	-	33.6
2	Material granulado	0,4%	0.688	225.5	0,49	17.2
3	Material granulado	0,7%	0.702	229.4	1,72	36.5
4	Material granulado	1%	0.738	241.1	5,10	46.3
5	Material Moído	0	0.531	173.6	-	7.2
6	Material Moído	0,4%	0.573	187.3	7,89	9.1
7	Material Moído	0,7%	0.575	188.0	0,37	16.3
8	Material Moído	1%	0.651	212.8	13,19	16.0

Fonte: Autor, 2020.

O ensaio de resistência ao Impacto IZOD, apresenta pequena melhora na energia absorvida (J) em todos as amostras. Nota-se que os valores obtidos na amostra 1 (Material granulado sem aditivo, com 224.4 J/m, comparando-se a amostra 8 (Material moído com 1% de aditivo, com 212.8 J/m), não é suficiente para igualar os materiais, mas se aproximam no resultado obtido.

4.2 Propriedades Térmicas

4.2.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Termogravimetria (TGA)

Análise térmica é o conjunto de técnicas que permite medir as mudanças de uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. As técnicas de DSC e TGA são utilizadas para detectar mudanças físicas ou químicas que são acompanhadas de ganho ou perda de calor (DSC) e ganho ou perda de massa (TGA).

Quando uma substância é aquecida, várias transformações envolvendo absorção (processo endotérmico) ou evolução de calor (processo exotérmico) podem ocorrer.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é a técnica em que analisa-se a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência (que deve ser quimicamente inerte na faixa de temperatura considerada), de modo que ambas sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, em condições de temperatura controlada. O ensaio de DSC apresenta um pico característico endotérmico nos dois aquecimentos na faixa de 128 – 135°C caracterizado pelo ponto de fusão para ambos CPs com um pequeno deslocamento para o CP granulado com 1% de aditivo (128,5°C, ΔH (J/g) de 106,4). Há um pequeno pico na faixa de 163°C em todas as amostras característico da presença de Polipropileno (PP). Isso ocorre em razão de ser um material granulado, oriundo de usina de reciclagem, o que representa as condições cotidianas em que este aditivo será utilizado. Mesmo com essa contaminação oriunda da presença do polipropileno, não houve alteração nos ensaios mecânicos.

A figura 18 apresenta as características do material granulado, sendo 5 curvas: A curva verde para análise do grânulo e as demais curvas para análise dos corpos de prova (CP) nas variações 0,4%, 0,7% e 1% de aditivo.

Figura 18 – Gráficos sobrepostos DSC. Materiais granulados com 0,4% / 0,7% / 1%

Fonte: Autor, 2020.

A figura 19 apresenta as características do material moído: São 4 curvas para análise dos corpos de prova (CP) nas variações 0,4%, 0,7% e 1% de aditivo.

Figura 19 – Gráficos sobrepostos DSC. Materiais moído com 0,4% / 0,7% / 1%

Fonte: Autor, 2020.

Para TGA foram observadas variações mínimas nas temperaturas iniciais em torno dos 300 °C, bem como da temperatura final média de 490 °C. Observa-se uma decomposição térmica em um único estágio para todos os CP conforme a termogravimetria derivada (DTG). O material moído com 0,4% tem a maior temperatura para início de decomposição. Com os dados obtidos no DSC, calcula-se a cristalinidade nas amostras.

A tabela 13 apresenta os dados de Tonset, quando ocorre o início da decomposição em razão da temperatura. O material moído com 0,4% tem a maior temperatura para início de decomposição.

Tabela 13 – Dados DSC e TGA (Cristalinidade e início de decomposição)

Nº	Amostra	Variação da Amostra (% aditivo)	Temperatura °C	ΔH_f Energia J/g	ΔH_f°	Cristalinidade	Tonset (°C)	%
1	Material granulado	0	123.49	127.3	293	43.45	453	99.6
2	Material granulado	0,4%	123.31	137.2	293	46.83	456	99.6
3	Material granulado	0,7%	123.34	130.6	293	44.57	439.6	100
4	Material granulado	1%	122.40	116.1	293	39.62	447.2	99.4
5	Material Moído	0	123.45	137.5	293	46.93	458.7	99.2
6	Material Moído	0,4%	123.30	144.9	293	49.45	462.8	99.4
7	Material Moído	0,7%	123.54	138.2	293	47.17	449.9	99.2
8	Material Moído	1%	122.99	138.5	293	47.27	441.1	99.5

Fonte: Autor, 2020.

A figura 20 apresenta o gráfico sobreposto com o comportamento das amostras de material granulado sem aditivo e com variações 0,4; 0,7; e 1% de aditivo.

Figura 20– Gráficos sobrepostos TGA. Materiais granulados com 0,4% / 0,7% / 1%

Fonte: Autor, 2020.

A figura 21 apresenta o gráfico sobreposto com o comportamento das amostras de material moído sem aditivo e com variações 0,4%, 0,7% e 1% de aditivo.

Figura 21 – Gráficos sobrepostos TGA. Materiais moídos com 0,4% / 0,7% / 1%

Fonte: Autor, 2020.

Com os dados obtidos no DSC, calcula-se a cristalinidade nas amostras. Assim como no ensaio de TGA, o material moído com 0,4% de aditivo tem a maior cristalinidade em razão do empacotamento das moléculas. Os fatores que definem a cristalinidade de um polímero são aqueles que permitem o empacotamento das cadeias poliméricas. Desta forma o grau de cristalinidade está relacionado com a flexibilidade das cadeias, já que esta impacta na mobilidade das moléculas para reordenarem-se e formarem um cristal. Além da regularidade das cadeias e a linearidade, podem-se originar altos graus de cristalinidade ao ocorrer uma aproximação e empacotamento das cadeias poliméricas (CRUZ et al., 2008). Os polímeros com baixo grau de cristalinidade poderão sofrer oxidação com maior facilidade, enquanto polímeros com maior grau de cristalinidade poderão sofrer oxidação apenas superficialmente. (DEPAOLI, 2008)

4.3 Propriedades Reológicas

4.3.1 Determinação do Índice de fluidez – MFI

O Índice de fluidez (MFI) segue a norma ASTM D 1238, temperatura de 190°C com peso de 10 kg. Percebe-se uma redução na fluidez do material a partir da adição do aditivo em todas as concentrações em especial no material moído com 1% de aditivo (IF=8,24 g/10min) e granulado com 1% de aditivo, (IF=7,50 g/10min). Nos ensaios de reometria oscilatória os resultados mostram que em baixas taxas de cisalhamento, próximo ao zero, a viscosidade das amostras sem aditivo é a menor. Ou seja, o aditivo causou um aumento da viscosidade. Aumento de viscosidade está relacionado ao aumento de massa molecular, que pode ocorrer por reticulação ou ligação de finais de cadeia.

A tabela 14 apresenta a redução do índice de fluidez de maneira proporcional a quantidade de aditivo utilizada em cada amostra. O desvio padrão foi calculado com base nos resultados de 10 amostras.

Tabela 14 – Índice de fluidez

Nº	Amostra	Variação da Amostra (% aditivo)	Índice de fluidez (g/10 min)	Desvio padrão
1	Material granulado	0	8.56	7
2	Material granulado	0,4%	8.48	7
3	Material granulado	0,7%	7.88	8
4	Material granulado	1%	7.50	6
5	Material Moído	0	8.62	3
6	Material Moído	0,4%	8.45	2
7	Material Moído	0,7%	8.36	2
8	Material Moído	1%	8.24	3

Fonte: Autor, 2020.

Nota-se redução na fluidez do material conforme aumenta-se a concentração de aditivo. Essa redução no índice de fluidez é percebida na injeção de corpos de prova. A figura 22 apresenta esta redução de fluidez, conforme falha de injeção ocorrida no corpo de prova quando utilizado quantidade superior a 1% de aditivo.

Figura 22 – Falha de injeção no final do preenchimento do material

Fonte: Autor, 2020.

4.3.2 Reometria Oscilatória

A figura 23 apresenta o gráfico sobreposto com as quatro amostras de material granulado com variações de aditivo em 0,4%, 0,7% e 1%.

Figura 23 – Gráfico de reometria oscilatória – material granulado

Fonte: Autor, 2020.

Os resultados mostram que em baixas taxas de cisalhamento, próximo ao zero, a viscosidade das amostras sem aditivo (linha roxa no gráfico) é a menor. Ou seja, o aditivo causou um aumento da viscosidade. Aumento de viscosidade está relacionado à aumento de massa molecular, que pode ser por reticulação ou ligação de finais de cadeia. Esse aumento da viscosidade corrobora as melhorias de propriedades mecânicas já apontadas neste estudo e no ensaio de determinação do índice de fluidez. Em taxas elevadas de cisalhamento as curvas

se aproximam, ocorrendo inversão de posicionamento e aumento de fluidez neste ponto, ainda que muito próximas umas das outras.

A figura 24 apresenta o gráfico sobreposto com as quatro amostras de material moído com variações de aditivo em 0,4%, 0,7% e 1%.

Figura 24 – Gráfico de reometria oscilatória – Material moído

Fonte: Autor, 2020.

Os resultados mostram o mesmo comportamento para o material moído. Em baixas taxas de cisalhamento, próximo ao zero, a viscosidade das amostras sem aditivo (linha roxa no gráfico) é a menor. Ou seja, o aditivo causou o mesmo efeito de aumento da viscosidade. Em taxas elevadas de cisalhamento as curvas também se aproximam, ocorrendo inversão de posicionamento e aumento de fluidez neste ponto, ainda que muito próximas umas das outras.

Nota-se também que a viscosidade do material granulado é maior em relação ao material moído, o que é justificado pelo fato do material moído ter sido processado mais uma vez em relação ao material granulado, indicando redução de massa molecular e perda de propriedades.

Essa perda de propriedades é recuperada conforme ensaio de tração, flexão e impacto, quando o material moído com utilização de aditivo, praticamente se iguala ao material granulado. A figura 25, apresenta os valores de viscosidade em baixas taxas de cisalhamento:

Figura 25 – Comparação dos valores de viscosidade dos materiais granulado e moído em baixas taxas de cisalhamento.

Fonte: Autor, 2020.

4.4 Amostras irradiadas

Para comparação dos efeitos provocados pelo aditivo em relação a reticulação parcial das amostras foram separadas amostras de material granulado e moído para irradiação em doses 20 e 50 kGy. Para se efetuar a reticulação pode-se optar por dois caminhos distintos: a) método de irradiação e b) uso de agentes de reticulação, especialmente os peróxidos orgânicos (Rabello, 2000).

Em razão dos custos operacionais para os ensaios realizados, optou-se em realizar os seguintes ensaios nas amostras irradiadas: ensaios de Resistência ao impacto IZOD, Determinação do índice de fluidez, Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e Reometria oscilatória.

4.4.1 Amostras Irradiadas – Ensaio para determinação da resistência ao Impacto IZOD

A tabela 15 apresenta os resultados para comparação de todas as amostras, com aditivo e doses de irradiação.

Tabela 15 – Resistência ao impacto IZOD
Amostras com aditivo e amostras irradiadas

Nº	Amostra	Variação da Amostra (% aditivo) (Dose kGy)	Energia absorvida (J)	J/m	Desvio padrão
1	Material granulado	0	0.686	224.4	33.6
2	Material granulado	0,4%	0.688	225.5	17.2
3	Material granulado	0,7%	0.702	229.4	36.5
4	Material granulado	1%	0.738	241.1	46.3
5	Material Moído	0	0.531	173.6	7.2
6	Material Moído	0,4%	0.573	187.3	9.1
7	Material Moído	0,7%	0.575	188.0	16.3
8	Material Moído	1%	0.651	212.8	16.0
9	Material granulado	20 kGy	0.680	227.9	3.4
10	Material granulado	50 kGy	0.685	231.3	4.4
11	Material Moído	20 kGy	0.588	197.5	13.1
12	Material Moído	50 kGy	0.602	201.3	22.7

Fonte: Autor, 2020.

Comparando as amostras de material granulado e moído com amostras irradiadas, vê-se que no caso das amostras de material granulado sem aditivo, a irradiação praticamente não alterou sua resistência. Houve um pequeno aumento quando a taxa aplicada é de 50 kGy, mas não é significativo (amostras 9 e 10). Entretanto, nos materiais granulados com aditivo, tem-se um aumento de resistência nas amostras 3 e 4. Nos materiais moídos houve aumento significativo tanto na utilização de aditivo, quanto na irradiação. (amostras 6, 7, 8, 11 e 12) com maior relevância para a utilização de aditivo, conferindo maior resistência.

4.4.2 Amostras Irradiadas – Ensaio para Determinação do Índice de fluidez

A tabela 16 apresenta os resultados obtidos em todos os ensaios para determinação do índice de fluidez, para comparação:

Tabela 16 – Índice de fluidez
(Amostras com aditivo e amostras irradiadas)

Nº	Amostra	Variação da Amostra (% aditivo)	Índice de fluidez (g/10 min)	Desvio padrão
1	Material granulado	0	8.56	000.7
2	Material granulado	0,4%	8.48	000.7
3	Material granulado	0,7%	7.88	000.8
4	Material granulado	1%	7.50	000.6
5	Material Moído	0	8.62	000.3
6	Material Moído	0,4%	8.45	000.2
7	Material Moído	0,7%	8.36	000.2
8	Material Moído	1%	8.24	000.3
9	Material granulado	20 kGy	9.03	000.3
10	Material granulado	50 kGy	9.20	000.4
11	Material Moído	20 kGy	8.82	000.3
12	Material Moído	50 kGy	9.04	000.3

Fonte: Autor, 2020

As amostras irradiadas tiveram aumento do índice de fluidez comparadas as amostras granulado e moído. No material granulado a fluidez aumentou de 8.46 g/10 min para 9.03 g/10 min (20 kGy) e 9.20 g/10 min (50 kGy). No material moído aumentou de 8.62 g/10 min para 8.82 g/10 min (20 kGy) e 9.04 g/10 min (50 kGy). Isso pode ter ocorrido em razão de uma degradação gerada pela irradiação, aumentando a fluidez do material.

4.4.3 Amostras Irradiadas – Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A tabela 17 apresenta os resultados obtidos em todas as amostras, destacando a cristalinidade e entalpia:

Tabela 17 – DSC e cristalinidade com amostras irradiadas

Nº	Amostra	Varição da Amostra (% aditivo) (Dose kGy)	Temperatura (°C)	ΔH_f Energia (J/g)	ΔH_f°	Cristalinidade (%)
1	Material granulado	0	123.49	127.3	293	43.45
2	Material granulado	0,4%	123.31	137.2	293	46.83
3	Material granulado	0,7%	123.34	130.6	293	44.57
4	Material granulado	1%	122.40	116.1	293	39.62
5	Material Moído	0	123.45	137.5	293	46.93
6	Material Moído	0,4%	123.30	144.9	293	49.45
7	Material Moído	0,7%	123.54	138.2	293	47.17
8	Material Moído	1%	122.99	138.5	293	47.27
9	Material granulado	20 kGy	122.79	130.8	293	44.64
10	Material granulado	50 kGy	121.36	117.4	293	40.07
11	Material Moído	20 kGy	122.80	117.8	293	40.21
12	Material Moído	50 kGy	122.14	125.0	293	42.66

Fonte: Autor, 2020

O ensaio de DSC nas amostras irradiadas, apresenta um pico característico endotérmico nos dois aquecimentos na faixa de 129 – 132 °C caracterizado pelo ponto de fusão para ambos CP. Notam-se valores menores para cristalinidade e entalpia. Destaca-se em todas, a amostra 6, com utilização de 0,4% de aditivo, com a maior temperatura de início de decomposição e maior cristalinidade. Em taxas baixas de cisalhamento, próximas ao zero, a viscosidade do material granulado irradiado com 20 kGy e a 50 kGy são maiores. Nota-se a 20 kGy ocorrência também de certo grau de reticulação competindo com a cisão de cadeias o que pode aumentar a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, sendo a degradação mais pronunciada a 50kGy, notável no índice de fluidez. Ocorre diminuição de cristalinidade do material irradiado (20 ou 50 kGy) em comparação ao não irradiado e o mesmo acontece no material moído. Pelo fato da radiação causar defeitos nas cadeias poliméricas que dificultam a formação de cristalitos, o decréscimo de cristalinidade é mais acentuado a 50kGy.

4.4.4 Amostras Irradiadas - Reometria Oscilatória

A figura 26 apresenta o gráfico referente ao ensaio de reometria oscilatória do material granulado submetido a doses de irradiação com 20 e 50 kGy:

Figura 26 – Reometria oscilatória do material granulado irradiado em doses com 20 e 50 kGy

Fonte: Autor, 2020.

Em taxas baixas de cisalhamento, próximas ao zero, a viscosidade do material granulado irradiado com 20 kGy é maior. Isso pode ter ocorrido em razão da degradação ocorrida pela irradiação, aumentando-se o índice de fluidez. A figura 27 apresenta o gráfico referente ao ensaio de reometria oscilatória do material moído submetido a doses de irradiação com 20 e 50 kGy:

Figura 27 – Reometria oscilatória do material moído irradiado em doses com 20 e 50 kGy

Fonte: Autor, 2020.

Tem-se um comportamento muito semelhante entre as amostras granulado e moído, onde o aumento da dose de irradiação influenciou na redução da viscosidade, como já citado, em uma provável degradação causada pela irradiação, o que geraria perda de propriedades mecânicas. Em altas taxas de cisalhamento há um encontro das curvas, reduzindo significativamente sua viscosidade em todas as amostras. Utiliza-se o modelo de Carreau - Yasuda para obter o η_0 (viscosidade na taxa de cisalhamento zero). A tabela 18 apresenta os resultados obtidos por meio deste cálculo:

Tabela 18 – Viscosidade na taxa de cisalhamento zero

	Material granulado (20 kGy)	Material granulado (50 kGy)	Material moído (20 kGy)	Material moído (50 kGy)
Viscosidade na taxa de cisalhamento zero	143.57	105.16	132.75	108.18

Fonte: Autor, 2020

Os dados acima expostos na tabela 18 apresentam viscosidades menores (maior fluidez) em taxas de 50 kGy, comprovando maior degradação.

4.5 Processamento por injeção

No processamento por injeção, foi testado a porcentagem de utilização máxima do aditivo. Nota-se que a aplicação de 1,2% de aditivo ocorre a dificuldade de injeção conforme já destacado neste trabalho. Desta forma, limita-se sua aplicação neste estudo até 1%. O tempo de injeção variou em razão da aplicação do aditivo, conforme tabela 19, quanto maior a aplicação do aditivo, maior o tempo de injeção. Isso ocorre em razão da redução do índice de fluidez com a presença de peróxido.

Tabela 19 – Variação do tempo de injeção

Nº	Amostra	Variação da Amostra (% aditivo)	Pressão de injeção (bar)	Velocidade de injeção (mm/s)	Tempo de injeção (s)	Tempo de ciclo (s)
1	Material granulado	0	55	40	2.22	33.22
2	Material granulado	0,4%	55	40	2.37	33.37
3	Material granulado	0,7%	58	40	2.45	33.45
4	Material granulado	1%	60	45	2.60	33.60
5	Material Moído	0	45	35	1.82	32.82
6	Material Moído	0,4%	45	35	2.28	33.28
7	Material Moído	0,7%	47	38	2.73	33.73
8	Material Moído	1%	50	40	2.92	33.92

Fonte: Autor, 2020

4.6 Caracterização do agente reticulante como aditivo

O ensaio de FTIR foi realizado com o objetivo de caracterizar o aditivo após sua preparação e verificar os elementos apresentados no ensaio, tendo em vista sua futura comercialização. Outro ponto importante é a presença do peróxido orgânico e a forma apresentada nos resultados. A figura 28 apresenta os resultados obtidos:

Figura 28 – Espectro no infravermelho (FTIR) do aditivo

Fonte: Autor, 2020.

Em uma possível interpretação dos resultados apresentados tem-se na faixa de 3500 cm^{-1} um estiramento da ligação O-H, podendo indicar a presença de água, tendo em vista que o peróxido é misturado superficialmente ao grânulo de PEBD. Na faixa de 1700 cm^{-1} tem-se um estiramento C=O podendo indicar a presença de ésteres. Na faixa de 1600 cm^{-1} tem-se uma deformação da ligação O-H. Na faixa de 1200 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} tem-se uma deformação C-O. Na faixa entre 1000 cm^{-1} e 750 cm^{-1} tem-se uma ligação C-C, fator provocado pelo peróxido orgânico que gerando radicais livres com energia capaz de criar radicais na macromolécula polimérica e estes, ao reagirem entre si, produzirem ligações químicas do tipo Carbono-Carbono, bastante estáveis e resistentes ao calor, denominadas “ligações cruzadas” ou “Crosslinking”. (RETILOX, 2016). Na faixa de 750 cm^{-1} tem-se uma deformação de CH_2 indicando a possibilidade de uma ramificação com mais de 4 CH_2 juntos e, conseqüentemente, uma ramificação de cadeia longa. Constatou-se que houve homogeneização do aditivo, visto que não apresentou picos diferentes, a distribuição do aditivo está uniforme.

4.7 Viabilidade de comercialização

Considerando as necessidades do mercado atual onde o PEAD tem crescido consideravelmente em seu consumo e frente as discussões levantadas pela economia circular, o aditivo tema deste estudo, como agente reticulante, oferece a possibilidade da utilização de materiais moídos ou granulados após moagem com boas propriedades mecânicas já discutidas neste trabalho, restando como informação a viabilidade de comercialização.

A tabela 20 apresenta informações do valor do Kg do PEAD, polietileno de baixa densidade (PEBD) e do peróxido orgânico (Luperox).

Tabela 20 – Custos da matéria prima

Material	R\$/Kg
PEBD virgem	8,19
PEAD virgem	7,88
PEAD moído	2,00
PEAD reciclado	4,00
Luperox	57,53

Fonte: Autor, 2020

Destaca-se o valor do peróxido por quilograma, porém, deve-se observar a preparação do aditivo, conforme já mencionado neste trabalho. A tabela 21 apresenta a composição do aditivo:

Tabela 21 – Composição do aditivo

Composição do aditivo		R\$/Kg
PEBD virgem	90%	7,37
Luperox	10%	5,75
Total		13,12

Fonte: Autor, 2020

Utiliza-se 90% de PEBD e 10% de peróxido. Conforme valores expressos do quilograma de cada material, o quilograma custará R\$ 13,12 reais.

A tabela 22 apresenta uma simulação para utilização em material moído ou reciclado granulado, com valores menores que o material virgem.

Tabela 22 – Composição de custos para materiais

Material	R\$/Kg	Material	R\$/Kg
PEAD Moído	2,00	PEAD reciclado	4,00
Aditivo (1%)	0,13	Aditivo (1%)	0,13
Total	2,13	Total	4,13

Fonte: Autor, 2020

Para cada quilograma de PEAD utiliza-se 1% de aditivo, ou seja, 10g, equivalente a 0,13 centavos. Considerando empresas que geram galhos de injeção ou seus próprios refugos (oriundos de peças reprovadas no processo de produção), estes materiais poderiam ser moídos e utilizados com aplicação do aditivo.

Porém, em casos onde não há geração de galhos de injeção a possibilidade de adquirir material reciclado com 50% do valor do material virgem e aplicar o aditivo. Em ambos os casos haverá ganho de propriedades com baixo custo, o que viabiliza comercialmente o aditivo.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

Em relação as propriedades mecânicas o aditivo aumentou o módulo de elasticidade em todas as amostras, conforme ensaio de tração houve aumento de 14,86% igualando ao material granulado sem aditivo. A deformação específica na força máxima (%) foi baixa (16.6 a 18.3 %) conferindo rigidez nas amostras. A deformação específica na ruptura apresentou seus maiores valores sem o aditivo, quando ocorrem maiores aplicações do aditivo a deformação na ruptura é reduzida.

No ensaio de resistência a flexão o módulo de elasticidade aumentou 39,43% nas amostras de material moído com aplicação de 1% de aditivo, superando a amostra de material granulado sem aditivo.

O ensaio de resistência ao impacto apresentou menores valores de energia com a utilização do aditivo conforme esperado, pois a resistência ao impacto depende muito da fase amorfa e portanto é prejudicada com o aumento da cristalinidade, sendo o único ensaio mecânico em que o aditivo não resultou em igualdade com material referência (amostra 1, granulado sem aditivo). A reação com peróxido produz ramificações, que uma vez formadas influenciam nas propriedades e na cristalinidade pois dificulta a formação do cristalito e o crescimento dos cristais. A formação de ramificação de cadeia longa durante reação com peróxidos pode alterar a cristalinidade diminuindo-a, isso ocorreu com a amostra 4, material granulado com 1% de aditivo.

Nas análises térmicas (DSC e TGA) detectamos a presença de Polipropileno (PP), em razão de ser um material granulado, obtido pelo processo de reciclagem mecânico. Com a utilização do aditivo e baseado nos resultados mecânicos essa contaminação não trouxe comprometimento em suas propriedades e mostra a realidade do processo de reciclagem em usinas ou cooperativas, onde o risco de mistura dos materiais é alto. O material moído com 0,4% de aditivo tem a maior cristalinidade em razão da orientação das moléculas que aumenta o empacotamento das cadeias e consequentemente aumenta a rigidez do polímero, isso deve-se ao agente reticulante.

Nas propriedades reológicas constatamos aumento de viscosidade nos ensaios de reometria oscilatória e redução no índice de fluidez (IF). Esse aumento

de viscosidade já era esperado em razão do agente reticulante preparado com peróxido orgânico. Nota-se também que a viscosidade do material granulado é maior em relação ao material moído, o que é justificado pelo fato do material moído ter sido processado mais de uma vez em relação ao material granulado, indicando alguma redução de massa molecular e perda de propriedades. Pelos resultados mecânicos essa perda de propriedades é recuperada com utilização do aditivo, praticamente igualando ao material granulado.

As amostras irradiadas, especificamente as amostras de granulado e moído, pelo aumento do índice de fluidez levam a concluir que a cisão de cadeias predomine sobre a reticulação nas doses analisadas por efeito de degradação. Como efeito da irradiação aumentou a fluidez do material gerando perda de propriedades mecânicas. Em altas taxas de cisalhamento há um encontro das curvas, refletindo a redução significativa de viscosidade em todas as amostras.

Comparando as amostras de material granulado e moído com amostras irradiadas, vemos que no caso das amostras de material granulado sem aditivo, a irradiação não alterou sua resistência mecânica. Nos materiais moídos houve aumento significativo na resistência mecânica conforme aumento da porcentagem de utilização de aditivo.

A cristalinidade diminui com o aumento da dose gama. A radiação gama produz modificações no polietileno, principalmente ligações cruzadas nas regiões amorfas, que impedem a formação de novos cristais (SUAREZ et al., 2000). A radiação causa deformações nos cristalitos e esses têm dificuldade de crescer. Essas deformações são estruturais devido a cisão, diferente das ações do peróxido que ocorrem por meio de ramificações.

Podemos listar como principais vantagens na utilização deste aditivo a substituição de material virgem granulado por material moído, misturando este aditivo manualmente sem processo de extrusão, reduzindo custos, tempo de processamento e proporcionando aumento de produtividade. A melhoria das propriedades mecânicas por meio do aditivo com peróxido foram as mais significativas comparadas as amostras irradiadas.

Quanto a viabilidade econômica para utilização do aditivo, sua baixa concentração permite que um material moído de baixo custo se torne semelhante em propriedades mecânicas comparado ao material reciclado ou virgem. Considerando a facilidade de utilização no processo e seu baixo custo, o material

moído com aplicação de 1% de aditivo torna-se viável. Pelos resultados obtidos, qualidade e segurança do produto, chega-se à conclusão que 1% de utilização do aditivo conduz a maior eficácia. Destaca-se também que o custo apresentado neste trabalho quando adquirido em grandes quantidades para consumo industrial será menor.

Como futuro desafio, deve-se buscar aprimorar a industrialização em escala do aditivo, visto que apenas o revestimento dos grânulos com peróxido líquido proporcionou resultados significativos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. **Compromisso voluntário a favor da Economia Circular no setor de resinas plásticas**. 2018c. Disponível em: <https://pvc.org.br/noticias/pvc-na-midia/abiquim-lanca-compromisso-voluntario-a-favor-da-economia-circular-no-setor-de-resinas-plasticas>. Acesso em: 12 abr. 2020.

ABIPLAST. **Perfil 2018**. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2018/>. Acesso em: 18/10/19.

ALZERRECA, M; PARIS, M; BOYRON, O; ORDITZ, D; LOUARN, G e CORREC, O. **Mechanical properties and molecular structures of virgin and recycled HDPE polymers used in gravity sewer systems**. Polymer Testing, v.46, p. 1-8, 2015.

ANDRADE, C. F. **Compósito a base de matriz polimérica de polietileno de alta densidade e talco**. I Encontro de engenharia e ciência de materiais e inovação do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo/RJ, 2015. Disponível em: <<http://www.metaeventos.net/userfiles/file/iencontrodeengenharia,CienciadeMateriaiseinovacaodoestadodoRiodeJaneiro/pdfs/352.pdf>>. Acesso em: 10 de set. 2019.

BABETTO, A. S. **Influência de aditivos pró-degradantes nas degradações abiótica e biótica do polietileno de alta densidade**. Dissertação de doutorado. Universidade federal de São Carlos. São Carlos/SP, 2015.

BANK, W. **Waste Generation**. Disponível em: <<http://siteresources.worldbank.org/INTURBANDEVELOPMENT/Resources/336387-1334852610766/Chap3.pdf>>. Acesso em: 12/06/19.

BRASIL. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/pol%C3%ADtica-de-res%C3%ADduos-s%C3%B3lidos>>. Acesso em: 11/08/19.

BRASIL. **LEI Nº 12.305, DE 2 DE AGOSTO DE 2010**. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 11/08/19.

BRASKEM. **Extrusão de filme: Polietileno e polipropileno**. Catálogo Técnico da Braskem, 2008. Disponível em: < <https://www.braskem.com.br/catalogo-de-produtos>>. Acesso em: 11/08/19.

BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. Editora UFSCar, 2000.

CASTRO, M, A. **Efeito da irradiação de feixe de elétrons sobre as propriedades térmicas e mecânicas do compósito polipropileno/fibra de vidro**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2017.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciências dos Polímeros**. Editora Artliber, 2013 p. 245 e 246.

CAIADO, A. R. **Contribuição ao Estudo da Rotulagem Ambiental dos Materiais de Construção Civil**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo/USP. 2014.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. 1ª ed. LTC. 2000.

COUTINHO, Fernanda M. B. *et al* (org.). Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, [s.l.], v. 13, n. 1, p. 01-13, jan. 2003. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282003000100005>. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000100005. Acesso em: 12 maio 2018.

CLELAND, M.R.; PARKS, L.A.; CHENG, S. **Applications for radiation processing of materials**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B , v. 208, p. 66–73, 2003.

CRUZ, S. A.; FARAH, M; ZANIN, M e BRETAS, R. E. **Avaliação das Propriedades Reológicas de Blendas de PEAD Virgem/PEAD Reciclado**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 2, p. 144-151, 2008.

DEPAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. São Paulo: Chemkeys, 2008. 221 p. Disponível em: <http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>. Acesso em: 07 jan. 2020.

EMF, Ellen MacArthur Foundation. **Rumo à Economia Circular: o racional de negócio para acelerar a transição**. Disponível em:< https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/Rumo-a-a%CC%80-economia-circular_Updated_08-12-15.pdf>. Acesso em: 18 janeiro 2020.

GABRIEL, Leandro. **Preparação, irradiação e caracterização de blendas PEAD reciclado/EPDM**. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2016.

GOMES, L. B; SAVARIS, M; ANDRADE, M. Z; BRANDALISE, R. N; GRISA, A. M. C. **Degradação de filmes de polietileno com aditivos pró degradantes após exposição ao envelhecimento acelerado**. 11º Congresso brasileiro de polímeros, 2011. Disponível em:<https://www.researchgate.net/publication/263346181_Degradacao_de_filmes_de_polietileno_com_aditivos_prodegradantes_apos_exposicao_ao_envelhecimento_acelerado>. Acesso em: 10 de set. 2019.

GORNI, A. A. **Introdução aos Plásticos**. Revista plástico industrial, 2003. Disponível em:< <http://www.gorni.eng.br/intropol.html>> Acesso em: 15/06/19.

GU, J; XU, H e WU, C. **O efeito do peróxido de benzoíla e do divinil benzeno nas propriedades das misturas de poliolefinas recicladas reticuladas**, Journal of Macromolecular Science, Part B, 53:12, 1777-1785, DOI: 10.1080 / 00222348.2013.861297

HEMAIS, Carlos A. **Polímeros e a indústria automobilística**. 2003. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000200008. Acesso em: 11 ago. 2019.

Mano, Eloisa Biasotto. **Introdução a polímeros**. Eloisa Biasotto Mano, Luís Cláudio Mendes. - 2. ed. rev. e ampl. - São Paulo: Edgard Blucher, 2004.

MARCONI, Marina de Andrade, LAKATOS, Eva Maria. **Fundamentos de metodologia científica**. São Paulo: Atlas, 2006.

MENDES, Ausenda Luís Avelar. **Estudo de Mecanismos de Degradação do Polietileno em Reciclagem Primária**. 2005. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação, Engenharia, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 2005.

PARMAR, H. B.; Gupta, R. K.; Bhattacharya S.N. **Rheological and Molecular Properties of Organic Peroxide Induced Long Chain Branching of Recycled and Virgin High Density Polyethylene Resin**. Polymer Engeneering and Science, v.49, 9, p.1806-1813, 2009.

PAIVA, A.M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do plástico**. Editora Artliber, p. 61, 2004.

PARRONDO, A; ALLEN, N. S; EDGE, M; LIAUW, C. M e FONTÁN, E. **Additive interactions on the stabilization of film grade high-density polyethylene**. Part I: Stabilization and influence of zinc stearate during melt processing. Journal of Vinyl & Additive Technology. p. 90-102, 2002.

PEREIRA, Francisco Sávio Gomes. **Polímeros: fundamentos científicos e tecnológicos**. Recife: Instituto Federal de Educação, 2009. 91 p.

PESSOA, V. F. **Reciclagem e reutilização de materiais poliméricos plásticos**. Trabalho de conclusão de curso. UFRJ, 2019.

PECHMANN, H. V. 1898 apud PEACOCK, A. J. Handbook of polyethylene: structure, properties and applications. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2000.

PIVA, Ana Magda; WIEBECK, Hélio. **Reciclagem do Plástico.** : Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo. 1. ed. São Paulo, SP: Artliber, 2004. p. 1-111.

PIVA, A. C. **Caracterização de aditivos em filmes flexíveis de polietileno. Dissertação de mestrado.** Universidade do Extremo Sul Catarinense. Criciúma/SC, 2014.

PIATTI, T. M. Plásticos: **Características, usos, produção e impactos ambientais.** Série: Conversando sobre Ciências em Alagoas. Maceió: EDUFAL, 2005.

Plastics Europe. Plastics – the Facts 2014/2015- **An analysis of European plastics production, demand and waste data**, 2015. Disponível em: < http://www.plasticseurope.org/documents/document/20151216062602-plastics_the_facts_2015_final_30pages_14122015.pdf>. Acesso em: 23/06/19.

RABELO, M. S. **Aditivos de Polímeros.** Editora Artliber, p. 19 e 133, 2000.

RETILOX. **Peróxido Orgânico.** 2016. Disponível em: <https://retilox.com.br/peroxido-organico/>. Acesso em: 15 jan. 2020.

ROCHA, M. C. G; MORAES, L. R. C; FUTIGAMI, J. M e ACEVEDO, N. I. A. **Estudo do comportamento reológico de polietileno de alta massa molar processado com Peróxido de Dicumila** – Rio de Janeiro, 2015.

SÃO PAULO (SP). **Lei Nº 17.261, DE 13 DE JANEIRO DE 2020.** Diário oficial da Cidade de São Paulo, SP. Ano 65, Nº 8, p. 1, jan. 2020. Disponível em http://diariooficial.imprensaoficial.com.br/nav_cidade/index.asp?c=1&e=20200114&p=1&clipID=1956f7060539635193c2c7b5d2e9c885. Acesso em 24/02/2020.

SANTIAGO, B. H. S. **Utilização de espuma de poliuretano (pu) rígido de alta densidade pós-consumo na fabricação de blocos de vedação de baixo custo para área habitacional.** Trabalho e conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, 2015.

SANCHES, Paulo Ricardo; FERREIRA, Carlos Arthur (Org.). **Avaliação das propriedades do polietileno de alta densidade produzido com catalisador Ziegler-natta submetido à extrusão reativa com peróxidos orgânicos**. 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Porto Alegre, p.953-954, 2003.

SILVA, D. F.; PACHECO, E. B. A. V.; SILVA, E. C. R.; MANO, E. B.; GOMES, L. Q. e VISCONTE, L. L. Y. **Avaliação do uso de aditivos para modificação das propriedades de polietileno de alta densidade**. 8º congresso brasileiro de polímeros, 2005. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2005/PDF/449.pdf>>. Acesso em: 10 de set. 2019.

SUAREZ, João Carlos Miguez; MANO, Eloisa Biasotto; PEREIRA, Romeu Abrahão. **Thermal behavior of gamma-irradiated recycled polyethylene blends**. Polymer Degradation And Stability. Rio de Janeiro, RJ, p. 217-222. 24 jan. 2000. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391000000653?via%3Dihub>. Acesso em: 28 mar. 2020.

SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva; PAOLI, Marco Aurélio de. **A Tecnologia da reciclagem de polímeros**. 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000100014. Acesso em: 20 jun. 2019.

UEKI, M. M.; ZANIN, M. **Influência de Aditivos na Rigidez Dielétrica do Polietileno de Alta Densidade**. Polímeros: Ciência e Tecnologia - Out/Dez, 1997.

WORLD WILDLIFE FUND (Brasil) (ed.). **Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico**. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>. Acesso em: 14 abr. 2020.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.